

Orsay
Série A
n° d'ordre : 657

CNRS
n°A0 3897

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY - UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Philippe GRIVET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE MOLECULES A L'ETAT
TRIPLET . APPLICATION A L'ANTHRACENE ET A LA PHENAZINE .

Soutenue le 17 juin 1970 devant la Commission d'examen :

MM. PERRIN Président
FRIEDEL
LEFEBVRE
van der WAALS , Invité

Orsay
Série A
n° d'ordre : 657

CNRS
n°AO 3897

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY - UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Philippe GRIVET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE MOLECULES A L'ETAT
TRIPLET . APPLICATION A L'ANTHRACENE ET A LA PHENAZINE .

Soutenue le 17 juin 1970 devant la Commission d'examen :

MM. PERRIN Président
FRIEDEL
LEFEBVRE
van der WAALS , Invité



INTRODUCTION.

- - - - -

La phosphorescence des molécules organiques est connue expérimentalement depuis près d'un siècle . L'état excité métastable origine de cette émission de grande longueur d'onde fut identifié à un état triplet ($S=1$) par Terenin en 1943 et par Lewis et Kasha en 1944. Après bien des tentatives infructueuses, Hutchison et Mangum enregistrèrent en 1958 le signal de résonance paramagnétique électro - nique (RPE) du naphthalène phosphorescent. Depuis cette date, on a commencé à appliquer la méthode fine et précise que constitue la RPE à la détermination des structures électroniques des molécules à l'état triplet : une dizaine d'hydrocarbures et d'hétérocycles ont ainsi jusqu'à présent été étudiés en détail. On tire souvent un plus grand parti encore des résultats de RPE en les confrontant à l'analyse des spectres optiques (absorption et luminescence) de la même molécule. Au laboratoire de Biophysique du Museum National d'Histoire Naturelle, J.M.Lhoste avait déjà appliqué avec succès les méthodes optiques et magnétiques pour élucider la structure électronique de la phénoxazine, de la phénothiazine, des colorants d'acridine et des flavines. En cherchant à étudier des molécules assez simples et symétriques, apparentées aux précédentes, et pour lesquelles une analyse plus complète était possible, nous nous sommes tournés vers l'anthracène et la phénazine. Le plan de notre exposé sera le suivant. Dans un premier chapitre, nous résumons les propriétés de l'état triplet inférieur d'une molécule aromatique. Le second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales . Nous décrivons en particulier, la préparation des échantillons et une méthode originale de détection des triplets de courte durée de vie par irradiation en lumière modulée. Une partie de ce chapitre a été publiée (C.R.Acad.Sc. 265 B, 972, 1967 en collaboration avec M. Ptak et 267 B , 692, 1968). Le chapitre III est consacré à l'étude du premier état triplet de l'anthracène orienté et dilué dans un monocristal hôte de diphényle ; les résultats préliminaires de ce travail ont paru dans Chemical Physics Letters (4, 104, 1969). Les propriétés de l'état phosphorescent de la phénazine incorporée dans une matrice de diphényle sont décrites dans le chapitre IV. Nous insistons particulièrement sur le rôle important joué par les doublets libres de l'azote. Nous avons publié, en collaboration avec J.M.Lhoste, un résumé des principaux résultats (Chem.Phys.Lett.3, 445, 1969) . Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'analyse des spectres RPE des solutions amorphes et à l'étude de leur structure hyperfine. L'essentiel de ce travail fait l'objet d'un article à paraître dans Molecular Physics. Le détail des calculs qui permettent l'analyse des structures fines et hyperfines est traité dans trois appendices.

Chapitre I

PROPRIETES GENERALES DE L'ETAT TRIPLET INFERIEUR

A - ETATS EXCITES ET FONCTIONS D'ONDES

Nous allons décrire les propriétés générales de l'état triplet le plus bas d'une molécule organique, telles qu'elles résultent notamment de considérations de symétrie simples. Le raisonnement sera développé dans le cas de molécules aromatiques planes, qui seules nous intéresseront par la suite. Nous nous inspirerons largement des mises au point parues sur le sujet (van der Waals et de Groot 1967, Lower et El-Sayed 1966, Krishna et Goodman 1963, Goodman et Laurenzi 1966) .

Nous supposerons connues les parties d'espace des fonctions d'onde de la molécule. Pour les déterminer, il a fallu faire un certain nombre d'approximations usuelles que nous énumérons ci-dessous. On néglige le mouvement des noyaux ; ceux-ci peuvent osciller autour d'une position d'équilibre, mais les électrons ne sont sensibles qu'à leurs coordonnées moyennes . On cherche la fonction d'onde moléculaire dans le formalisme de Hartree-Fock et sous forme d'un déterminant de Slater . Chaque orbitale moléculaire est développée en combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les électrons de coeur et les électrons σ ne sont pas pris en compte explicitement ; leur présence se traduit par l'existence d'un potentiel effectif auquel sont soumis les électrons π . Les limitations de ces approximations sont bien connues et nous en verrons de nombreuses manifestations expérimentales ; cependant un traitement de perturbation au premier ordre se révélera en général suffisant pour rendre compte des résultats expérimentaux .

Appelons $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ les orbitales moléculaires de type π , supposées rangées dans l'ordre des énergies croissantes et dont les expressions découlent des approximations précédentes. L'état normal ou fondamental de la molécule a pour fonction d'onde le déterminant de Slater $\phi_0 = |\psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \alpha \psi_m \beta|$ si l'on convient d'appeler ψ_m la dernière orbitale occupée. Une configuration excitée sera par exemple représentée par la fonction $\phi_0 = |\psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \alpha \psi_j \alpha|$

si ψ_i est une orbitale vacante du fondamental . Si ψ_j est la première orbitale vacante, Φ_0 représente la configuration excitée de plus faible énergie. De cette configuration, qui a été construite sans tenir compte du spin, sont issus quatre états de nombre quantique de spin déterminé : un singulet, $S = 0$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \alpha \psi_j \beta \right| - \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \beta \psi_j \alpha \right| \right\}$$

et trois triplets, $S = 1$

$$\left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \alpha \psi_j \alpha \right|, \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \alpha \psi_j \beta \right| + \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \beta \psi_j \alpha \right| \right\}, \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_m \beta \psi_j \beta \right|$$

Par analogie avec la règle de Hund, valable pour un atome, on comprend que l'énergie d'un état triplet moléculaire soit inférieure à celle du singulet issu de la même configuration . Cet intervalle singulet triplet est de quelques 15000 cm^{-1} pour les molécules que nous rencontrerons . On peut considérer que cette différence d'énergie résulte de la corrélation de spin ("trou de Fermi") introduite dans la fonction d'onde par le formalisme Hartree-Fock . Pour obtenir une fonction d'onde plus exacte où la corrélation de charge ("trou de Coulomb") soit prise en compte, il faut faire appel au mélange de configurations . Pour une configuration donnée la fonction d'onde totale est un produit antisymétrisé d'une partie d'espace par une partie de spin. En effet nous n'avons pour l'instant, tenu compte que des principaux termes du hamiltonien, qui représentent des énergies électrostatiques ou cinétiques . Nous devons maintenant nous intéresser aux termes d'origine magnétique qui sont au moins 10^4 fois plus petits que les précédents, mais qui joueront pour nous un rôle essentiel .

B - LE PREMIER ETAT TRIPLET : PROPRIETES MAGNETIQUES

1° - Dégénérescence de l'état triplet :

Chaque fonction d'onde moléculaire se transforme comme une représentation irréductible du groupe ponctuel de la molécule. Les espèces que nous allons étudier appartiennent au groupe D_{2h} ; dans cette introduction , nous considérerons aussi les groupes C_{2v} et D_{4h} . Les tables de caractères et les tables de multiplication des représentations sont données au chapitre III .

La fonction d'onde de l'état triplet le plus bas représente le mouvement des électrons, compte tenu des seules interactions électrostatiques : l'état est donc encore trois fois dégénéré (dégénérescence de spin). Cette dégénérescence va être levée par les interactions magnétiques que nous traitons comme des perturbations. On peut montrer (Wigner, p.237, Herzberg III, p.14), que les fonctions propres de spin d'un système à nombre pair d'électrons appartiennent à une représentation paire ("gerade") du groupe continu K_h des rotations-symétries. Les trois fonctions de spin d'un triplet ($S=1$) en l'absence d'interactions magnétiques, appartiennent donc à la représentation $\mathcal{D}_{1g}$. Sous l'effet d'une perturbation dont la symétrie est celle de la molécule, le niveau dégénéré se décompose en sous-niveaux appartenant à des représentations irréductibles du groupe de la molécule, ce que l'on représente symboliquement par les relations :

$$C_{2v} : \mathcal{D}_{1g} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$D_{2h} : \mathcal{D}_{1g} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$$

$$D_{4h} : \mathcal{D}_{1g} = A_{2g} \oplus E_g$$

On voit que dans le dernier cas, la dégénérescence n'est pas totalement levée (E_g a 2 dimensions).

2° - Interaction dipolaire :

Chaque électron est porteur d'un moment magnétique $|\mu| = eh/2mc$ et subit donc de la part de tous ses voisins une interaction dipolaire magnétique dont l'expression est (Bethe et Salpeter, p.181) :

$$\mathcal{H}'_{SS} = 4\mu^2 \sum_{i < j} \left| \frac{\underline{S}_i \cdot \underline{S}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\underline{S}_i \cdot \underline{r}_{ij})(\underline{S}_j \cdot \underline{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \delta^{(3)}(r_{ij}) \right|$$

Comme $\mathcal{H}'_{SS}$ est très petit devant l'énergie qui sépare deux configurations électroniques, on peut remplacer cet hamiltonien "microscopique" par un hamiltonien "phénoménologique" ou "hamiltonien de spin", qui ne sera applicable qu'au seul triplet inférieur. De très nombreux auteurs ont montré (Kramers 1938, Pryce 1950, Abragam et Pryce 1951, van Vleck 1951, van der Waals et de Groot 1967 et les références citées par ces derniers auteurs) que le hamiltonien de spin :

s'écrivait ici :

$$\mathcal{H}_{SS} = D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - DS^2/3$$

à condition de choisir comme axes des directions telles que les termes comme $S_x S_y$ disparaissent. Cela est toujours possible ; en effet, si l'on définit un tenseur d'interaction dipolaire $\mathcal{D}$ par la relation $\mathcal{H}_{SS} = \underline{S} \cdot \underline{\mathcal{D}} \cdot \underline{S}$, on voit que ce tenseur est symétrique, donc diagonalisable. Ses directions principales orthogonales, qui ont été choisies comme axes dans l'expression de $\mathcal{H}_{SS}$, sont souvent désignées sous le nom de directions canoniques. Lorsque la molécule a une symétrie C_{2v} ou supérieure, les directions canoniques sont entièrement déterminées et coïncident avec les axes de symétrie. Pour mieux faire apparaître le rôle équivalent joué par les trois axes principaux de $\mathcal{D}$, on pose :

$$X = \frac{D}{3} - E, \quad Y = \frac{D}{3} + E, \quad Z = -\frac{2}{3}D; \quad \mathcal{H}_{SS} = -XS_x^2 - YS_y^2 - ZS_z^2$$

La détermination des énergies ^{et} des vecteurs propres de $\mathcal{H}_{SS}$ est classique ; on la trouvera détaillée à l'appendice A. Disons seulement qu'il est nécessaire de chercher des vecteurs propres, notés $|x\rangle$, $|y\rangle$ et $|z\rangle$, qui se transforment comme B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} dans le cas d'une symétrie D_{2h} et que l'on trouve alors trois énergies propres respectivement égales à X, Y et Z. La fonction d'onde totale de l'un des sous-niveaux triplets a pour symétrie le produit direct des symétries de sa partie d'espace et de sa partie de spin.

3° - Couplage spin-orbite :

Le moment magnétique de spin de chaque électron est couplé à son moment orbital par l'interaction spin-orbite dont l'expression est, pour n électrons, (Bethe et Salpeter, p.181, Hamerka 1967) :

$$\mathcal{H}'_{so} = \mu \sum_j \underline{S}_j \cdot \underline{L}_j$$

$$\underline{L}_j = \frac{1}{2mc} \underline{E}_j \wedge \underline{P}_j + \mu \sum_{k < j} \frac{1}{r_{jk}} \left(\underline{r}_{jk} - \frac{1}{2} \underline{r}_{kj} \right) \wedge \underline{r}_{jk}$$

où $\underline{E}_j$, champ vu par l'électron n°j, est dû aussi bien aux différents noyaux de la molécule qu'aux autres électrons. Cette forme rigoureuse mène à des calculs très compliqués pour une molécule polyatomique et, en général, on considère seulement la forme approchée suivante :

$$\mathcal{H}''_{so} = \sum_{i,k} \sum_{\frac{1}{2}} (r_{ki}) \underline{L}_{ki} \cdot \underline{S}_i$$

où l'indice k désigne les différents noyaux de la molécule. On peut néanmoins obtenir un certain nombre de résultats rigoureux en ne regardant que les propriétés de symétrie de $\mathcal{H}'_{SO}$; nous allons les énumérer ci-dessous.

a) $\mathcal{H}'_{SO}$ est une fonction linéaire des S_i et se transforme, lors d'une rotation de l'espace des spins comme $\mathcal{D}_{1g}$. Les seuls éléments de matrice non nuls de $\mathcal{H}'_{SO}$ relient donc les singulets aux triplets ($\mathcal{D}_{0g} \otimes \mathcal{D}_{1g} = \mathcal{D}_{1g}$) et les triplets entre eux ($\mathcal{D}_{1g} \otimes \mathcal{D}_{1g} = \mathcal{D}_{0g} \oplus \mathcal{D}_{1g} \oplus \mathcal{D}_{2g}$).

b) Les fonctions d'onde de la molécule sont des produits antisymétrisés d'une partie d'espace ψ par une partie de spin χ . On a donc :

$$(\psi\chi, \mathcal{H}'_{SO} \psi\chi) = \sum (\psi, \mathcal{L}_j \psi)(\chi, S_j \chi)$$

Cet élément de matrice est nul par un état sans dégénérescence orbitale, car $\Gamma(\psi) \otimes \Gamma(\psi)$ est identique à la représentation identité, ce qui entraîne que $(\psi, \mathcal{L}_j \psi)$ soit nul; autrement dit, $\mathcal{H}'_{SO}$ ne contribue pas à l'énergie des sous-niveaux triplets au premier ordre; à la même approximation, il ne relie pas les états de multiplicité différente issus d'une même configuration.

c) A cause du couplage spin-orbite, les états moléculaires ne sont plus des singulets ou des triplets purs et des transitions avec changement de multiplicité deviennent possibles. Les règles de sélection pour les transitions optiques de ce genre sont en partie déterminées par les éléments de matrice de $\mathcal{H}'_{SO}$. Au premier ordre, les fonctions d'onde sont :

$$\Phi_m^{(1)} = \Phi_n^{(0)} + \sum_{t\alpha} \frac{(\Phi_n^{(0)} | \mathcal{H}'_{SO} | \Psi_{t\alpha}^{(0)})}{^1E_n^0 - ^3E_{t\alpha}^0} \Psi_{t\alpha}^{(0)}$$

$$\Psi_{m\alpha}^{(1)} = \Psi_{m\alpha}^{(0)} + \sum_t \frac{(\Psi_{m\alpha}^{(0)} | \mathcal{H}'_{SO} | \Phi_t^{(0)})}{^3E_{m\alpha}^0 - ^1E_t^0} \Phi_t^{(0)}$$

où $\Phi_i^{(0)}$ et $\Psi_{j\alpha}^{(0)}$ sont les fonctions d'onde des états singulet et triplet à l'ordre zéro. Le moment de transition dipolaire électrique $S_0 \rightarrow T_1$ est

.../

alors, par exemple :

$$M(S_0 - T_1) = \sum_{j \neq 0} \lambda_{ij} M(S_0 - S_j) + \sum_{k \neq 0} \lambda'_{0k} M(T_i - T_k) + \lambda_{10} M(S_0 - S_0) + \lambda_{01} M(T_1 - T_1)$$

$$\lambda_{ij} = (\phi_j^0 | \mathcal{H}_{S_0} | \psi_{i\alpha}^0) / ({}^3E_i^0 - {}^1E_j^0) \quad \lambda'_{0k} = (\psi_0^{(0)} | \mathcal{H}_{S_0} | \psi_{k\alpha}^{(0)}) / ({}^1E_0 - {}^3E_k)$$

Il est facile de prévoir dans chaque cas particulier quels seront les λ non nuls connaissant les symétries des états perturbateurs .

d) Le mélange d'états triplets excités à l'état triplet le plus bas se traduit aussi par une variation du facteur g , qui devient anisotrope ; ses composantes principales s'écartent un peu de la valeur relative à un spin libre , $g_0 = 2,0023$.

e) Comme on vient de le voir, lorsque l'on fait intervenir le couplage spin-orbite, on a à calculer des éléments de matrice tels que $(\varphi | b_j | \psi)$ où φ et ψ sont les parties d'espace des fonctions d'onde et b_j un champ effectif. Dans le cas d'hydrocarbures aromatiques, ces quantités sont toujours très petites ; lorsque l'on développe φ et ψ en orbitales atomiques, seuls subsistent les très petits termes à trois ou quatre centres (ils sont nettement inférieurs au cm^{-1}). Pour rendre compte des résultats expérimentaux, il faut en fait admettre que les fonctions d'ondes contiennent une très petite contribution d'orbitales σ . On introduit ainsi des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{S_0}$ à un centre, entre orbitales σ et π . Cette contribution est comparable à la précédente, parce que la présence de très grands dénominateurs d'énergie compense les fortes valeurs des éléments de matrice à un centre. On déduit des considérations précédentes que la contribution de $\mathcal{H}_{S_0}$ à la structure fine est négligeable, que le tenseur $\tilde{g}$ est presque anisotrope et voisin de g_0 et que les probabilités d'intercombinaison sont très faibles .

f) Tel n'est pas le cas d'une molécule conjuguée hétérocyclique, comme la phénazine. Ces molécules comportent des orbitales de symétrie σ mais de faible énergie, les orbitales dites "n" (Kasha 1961). La contribution des termes à un centre, maintenant affectés de petits dénominateurs d'énergie dans le développement de perturbation, devient dominante. On n'a pas pu, jusqu'à présent, mettre en évidence la contribution du couplage spin-orbite à la structure fine.

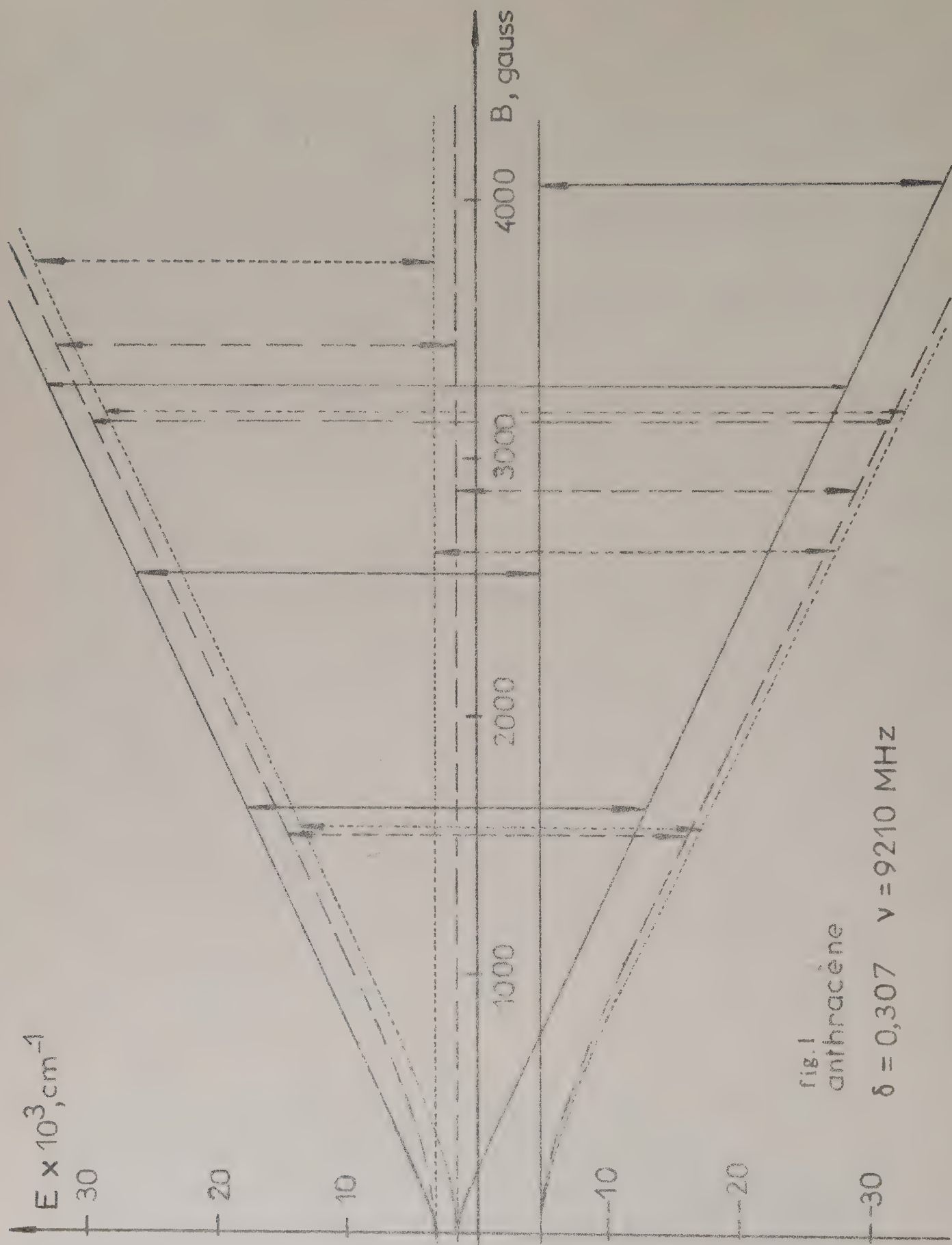


fig.1
anthracène

$\delta = 0,307$ $\nu = 9210$ MHz

Par contre, on sait bien que, dans ces molécules, le rendement de phosphorescence est très voisin de l'unité et que la durée de vie du triplet est très courte. Le tenseur spectroscopique g est aussi modifié de façon significative.

4° - Effet d'un champ magnétique statique :

En présence d'un champ magnétique appliqué, d'induction B , on doit ajouter au hamiltonien phénoménologique un terme $\beta \cdot S \cdot g \cdot B$. Comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, g est presque isotrope et voisin de g_0 ; plus précisément, l'anisotropie relative n'excèdera pas, pour les espèces que nous rencontrerons, $\Delta g/g \approx 10^{-3}$. Nous supposerons donc ce tenseur isotrope dans la suite, quitte à rétablir les expressions rigoureuses en fin de calcul. Le calcul classique des niveaux d'énergie en fonction du champ appliqué est détaillé à l'appendice A. Les résultats sont présentés sous forme graphique, pour le cas de l'anthracène, sur la figure 1. On a représenté le comportement en fonction du champ appliqué des niveaux d'énergie du triplet le plus bas, pour trois orientations de ce champ. Les transitions possibles sont indiquées par des flèches. Les niveaux sont bien décrits en champ très élevé par la valeur de la composante de S le long du champ. On convient de conserver ces dénominations pour des valeurs arbitraires de B en suivant les niveaux par continuité. On peut alors classer les transitions en trois catégories : $\Delta m_s = 2$; $\Delta m_s = 1$ et $\Delta m_s = 2$ à deux quanta. Les polarisations de ces transitions et leurs intensités relatives calculées dans le cas du naphthalène sont indiquées dans le tableau suivant :

Direction du champ statique	$\Delta m_s = 2$	$\Delta m_s = 1$	$\Delta m_s = 2, 2q$
X	// ($\approx 0,07$)	$\perp$ ($\approx 0,5$)	//
Y	// ($\approx 0,12$)	$\perp$ ($\approx 0,5$)	//
Z	// ($\approx 0,01$)	$\perp$ ($\approx 0,5$)	//
quelconque	// et $\perp$ ($\leq 0,1$)	$\perp$ ($\approx 0,5$)	// et $\perp$

On sait que l'intensité des transitions à un quantum est proportionnelle à la puissance microonde incidente, celle des transitions à deux quanta, à son carré (de Groot et van der Waals 1963). En dehors d'une orientation canonique, le calcul n'est plus possible sous forme analytique. Il est alors commode d'évaluer

numériquement, sur machine, les champs et les probabilités de transitions. Nous avons utilisé pour cela un programme obligeamment fourni par M. Kottis, et qu'il a précédemment décrit en détail (Kottis et Lefebvre 1963, 1964). La valeur des champs de résonance, pour quelques orientations moléculaires de la phénazine dans la région $\Delta m_s = 1$ est représentée figure 2. Les champs et les probabilités de transition $\Delta m_s = 2$ pour la même molécule, sont donnés figures 16, 17. On remarque la grande anisotropie (~ 2000 G) de la résonance dans la première région, tandis que dans la seconde, elle est beaucoup plus faible (~ 100 G).

5° - Structure hyperfine :

Lorsque la molécule comporte des noyaux doués de moments magnétiques, on doit tenir compte d'une interaction entre le moment magnétique électronique et les moments nucléaires. Cette interaction peut s'écrire dans le cas d'un noyau et d'un électron (Bethe et Salpeter, p.181)

$$\mathcal{H}'_{SI} = \gamma \hbar g \beta \left[\frac{8\pi}{3} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) - \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{I} \right]$$

Dans le cas de plusieurs noyaux en présence de plusieurs électrons, on généralise cette expression sous la forme d'une double somme étendue à toutes les particules. De nombreux auteurs ont montré comment l'on pouvait déduire de cet hamiltonien microscopique un hamiltonien équivalent phénoménologique (voir par exemple, Abragam et Pryce 1951, McConnell 1958, McConnell et Strathdee 1959).

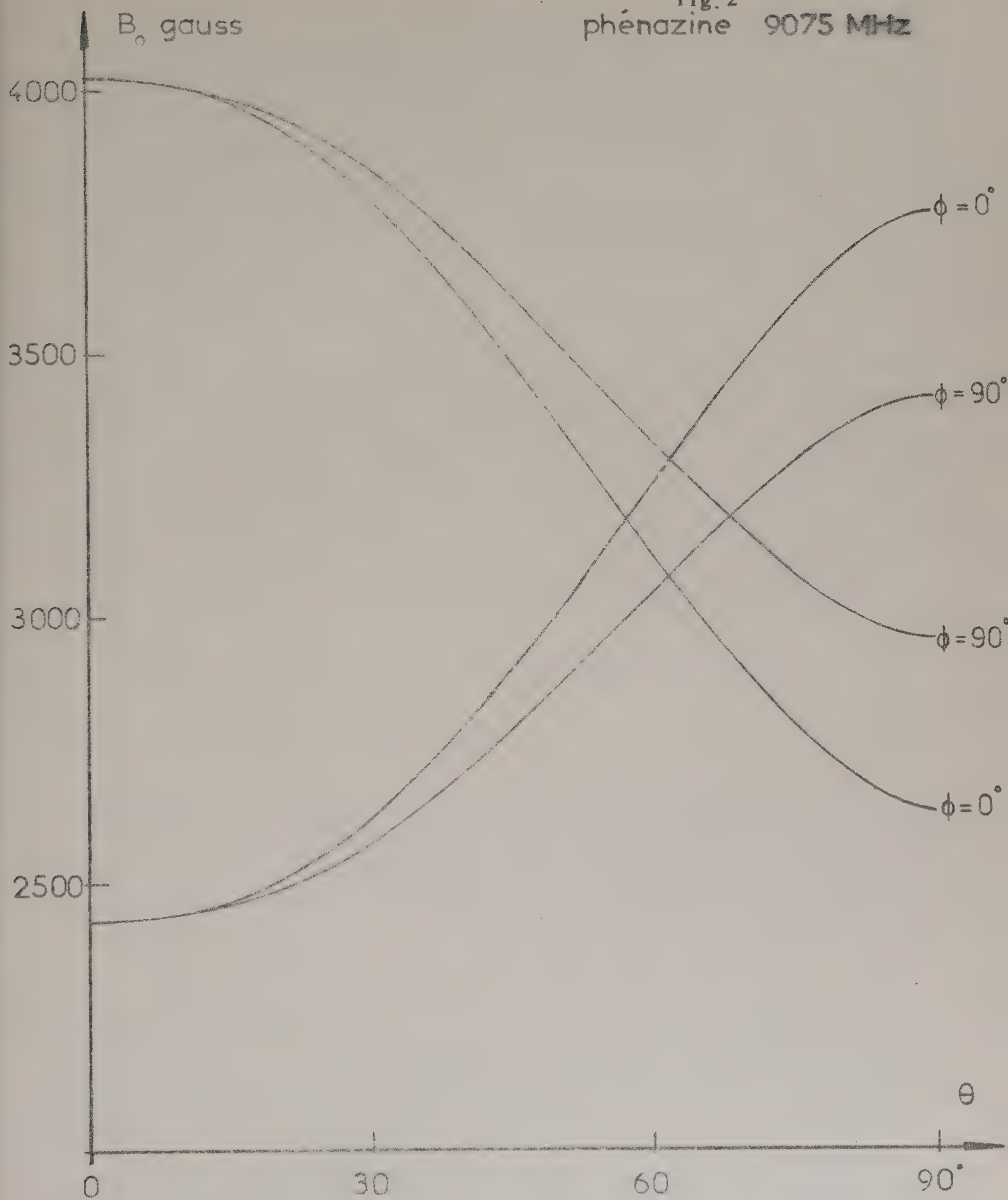
Dans le cas d'une molécule à l'état triplet, on a :

$$\mathcal{H}_{SI} = \sum_k \mathbf{Q}_k \cdot \mathbf{I}_k$$

où $\mathbf{Q}_k$ désigne le tenseur hyperfin relatif au noyau k , la somme étant étendue à tous les noyaux magnétiques de la molécule. Pour les molécules formées d'atomes légers, la contribution à $\mathcal{H}_{SI}$ provenant du terme en $\frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}}{r^3}$ est négligeable (pour d'autres molécules contenant des atomes lourds, on observe une interaction pseudohyperfine).

Le terme de contact de $\mathcal{H}'_{SI}$ fait apparaître dans $\mathbf{Q}_k$ une contribution isotrope, par l'intermédiaire de la polarisation des orbitales σ . Désignons par a_k la partie isotrope de $\mathbf{Q}_k$ ($a_k = \text{tr } \mathbf{Q}_k$) et par ρ_k la densité de spin

fig. 2
phénazine 9075 MHz



due aux électrons $\mathcal{N}$ et portée par le noyau k . Pour le proton H_k du fragment C_k-H_k , on a alors la relation : $a_k = Q \rho_k$. Q , constante d'interaction $\sigma-\mathcal{N}$ doit, en principe, être identique pour toutes les positions et toutes les molécules. Si la position k est occupée par un atome d'azote, une relation analogue est encore valable, mais on doit s'attendre à ce que les électrons $1s$ et $2s$ de l'azote subissent aussi l'influence des densités de spin portées par les centres voisins (Karplus et Fraenkel 1961). On aurait alors une relation du type :

$$Q_N = Q_{NN}^N \rho_N + \sum_c Q_{NN}^N \rho_c$$

La partie dipolaire du couplage hyperfin peut de la même façon se décomposer en une interaction avec la densité de spin la plus proche (orbitale $2p\mathcal{N}$ du carbone C_k pour un fragment C_kH_k ou orbitale $2p\mathcal{N}$ de l'azote), que nous noterons T_k et une interaction avec les densités de spins éloignées, portées par les centres j et que nous noterons : $\sum_j T'_{kj}$. En toute rigueur, on devrait tenir compte, dans l'interaction dipolaire, de la contribution des orbitales σ polarisées ; celle-ci est négligeable dans le cas des protons et de l'azote, seuls noyaux magnétiques que nous rencontrerons au cours de cette étude.

On a donc, en regroupant toutes les contributions à a_k

$$a_k \approx a_k + T_k + \sum_j T'_{kj}$$

La détermination des composantes de a_k est délicate ; nous l'envisagerons séparément pour chaque cas particulier. Disons simplement ici que l'on peut, soit les calculer a priori, soit les déterminer de façon semi-empirique à partir de certains composés de référence ; c'est cette dernière méthode que nous emploierons le plus souvent.

On doit compléter l'hamiltonien par le terme qui représente l'effet Zeeman nucléaire : $\mathcal{H}_I = \sum_k \gamma_k I_k \cdot B$. Les noyaux d'azote présentent aussi un moment quadrupolaire, mais nous négligerons l'énergie d'interaction correspondante, qui est beaucoup plus petite que les énergies d'origine magnétique.

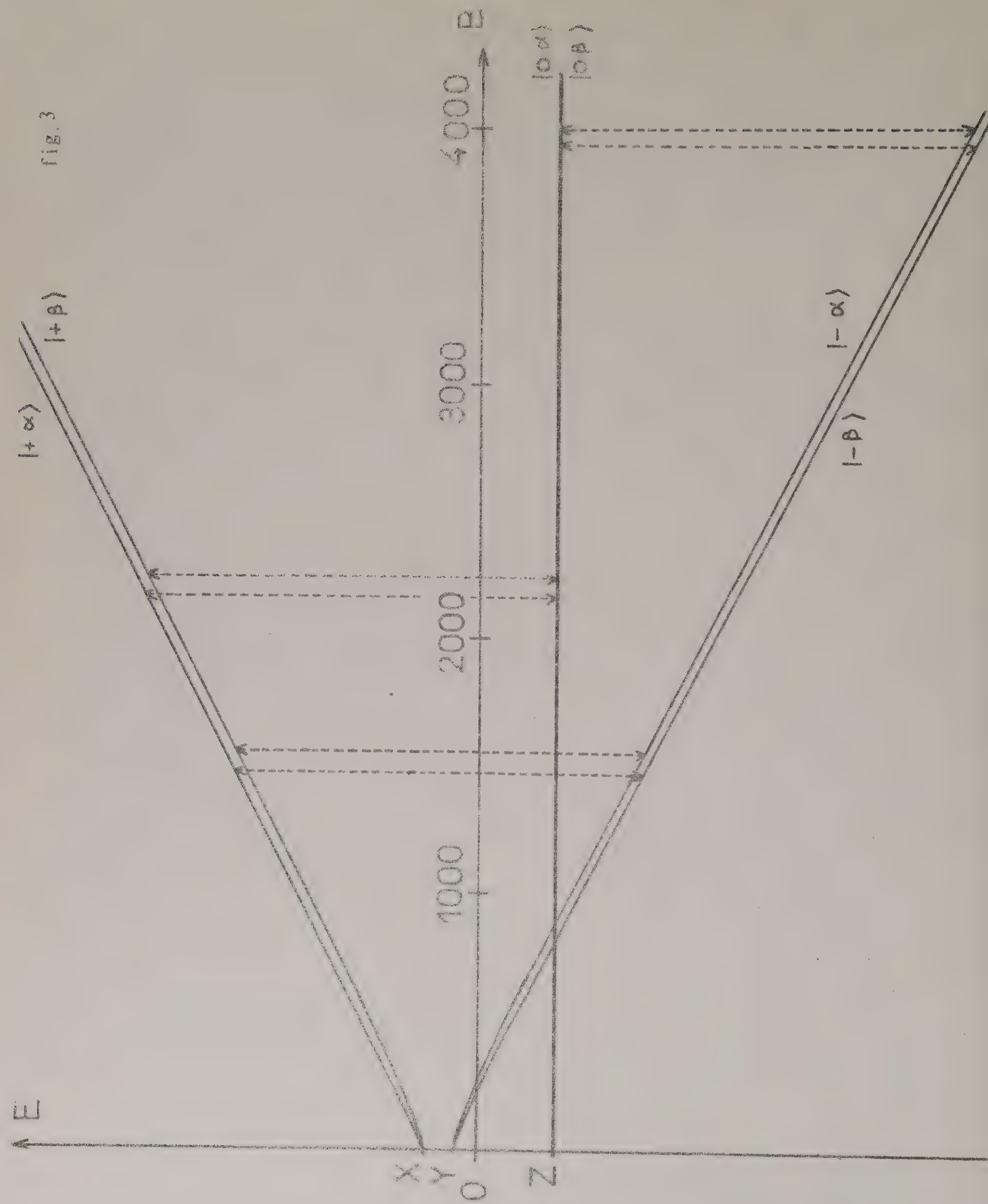
Le calcul des énergies et des fonctions propres de $\mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_I$ est détaillé à l'appendice B. On traite ces deux termes comme de petites perturba-

tions de $\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SS}$ et on se limite au premier ordre. Le calcul n'est simple que lorsque le champ est appliqué selon une direction canonique : il est alors très semblable au traitement développé pour les radicaux libres orientés. C'est le cas dans la plupart de nos mesures. Dans les molécules que nous considérons, les directions principales des tenseurs hyperfins des noyaux dont la structure hyperfine est résolue coïncident avec les directions canoniques ; il en résulte une simplification supplémentaire : pour ces directions, le champ magnétique n'a pas d'effet sur la valeur de l'écart hyperfin.

Il nous arrivera souvent de comparer la shf d'un triplet à celle d'un radical libre issu de la même molécule, surtout dans le cas d'hydrocarbures alternants, où les mêmes orbitales moléculaires interviennent. Considérons à titre d'exemple, le naphthalène. Pour l'anion, l'électron impair est dans la plus basse orbitale vacante de la molécule neutre. Pour le triplet dans un modèle à deux électrons, les électrons optiques occupent la plus haute orbitale pleine et la plus basse orbitale vacante. Pour ces deux orbitales, l'interaction électron-noyau doit être la même parce que les coefficients des orbitales atomiques dans les deux développements sont les mêmes au signe près ("pairing theorem"). On pourrait croire que l'interaction est deux fois plus grande dans le triplet que dans le doublet, mais il n'en est rien. Un calcul simple (Carrington et McLachlan p.123) montre qu'à condition de normaliser à un les deux fonctions d'onde, on aboutit au même hamiltonien de spin. Autrement dit, à cause de l'antisymétrie de la fonction d'onde du triplet, les deux électrons impairs ne peuvent se trouver simultanément au voisinage du même noyau et tout se passe comme si le noyau ne "voyait" qu'un électron à la fois. Supposons maintenant, pour fixer les idées, que le champ soit appliqué le long de Oz ; le terme dominant de l'interaction hyperfine est alors $A_z S_z I_z$ aussi bien, comme nous venons de le voir, pour le doublet que pour le triplet. En champ très fort, on peut négliger la structure fine. Les énergies sont alors, dans un cas, $g \beta B/2 \pm A/4$ et $-g \beta B/2 \pm A/4$; dans l'autre cas et pour une transition $\Delta m_S = 1$, elles sont $g \beta B \pm A/2$ et 0. Les deux transitions permises ($\Delta m_S = 1$ et $\Delta m_I = 0$) sont distantes de $A/2$, sur une échelle d'énergie, pour les deux espèces. L'écart hyperfin mesuré en gauss est aussi le même, parce que, en fonction du champ, la distance entre les niveaux Zeeman électroniques croît comme $g \beta B$ dans les deux cas.

Par un raisonnement analogue à celui qui vient d'être fait, on démontre aussi (appendice B) que l'écart hyperfin sur une échelle de champ, pour un triplet,

fig. 3



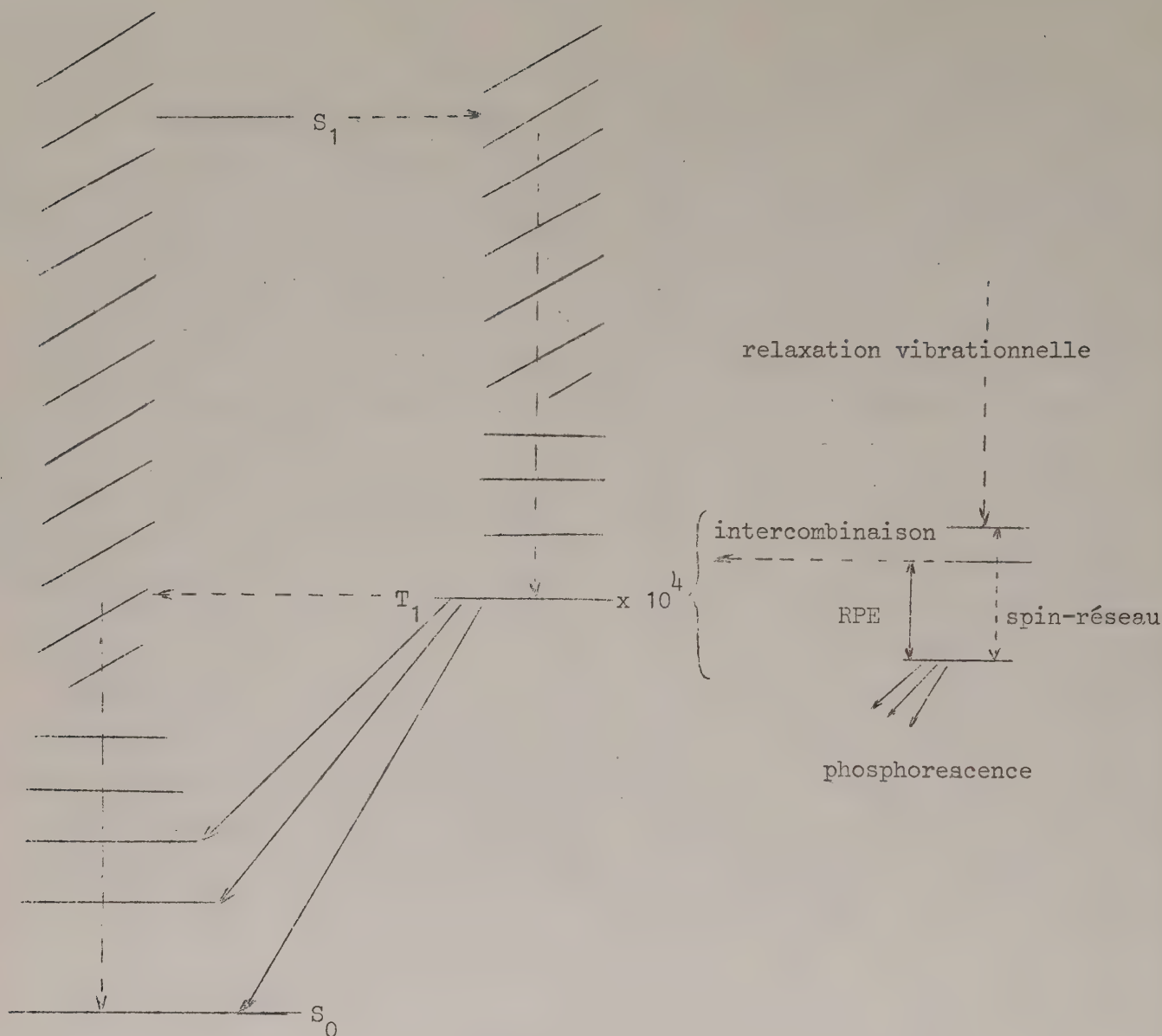
est le même dans la région $\Delta m_s = 2$ et dans la région $\Delta m_s = 1$. Donnons une explication grossière de ce résultat. On a, approximativement $\langle \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SS} \rangle \simeq \langle S_B \rangle B$ si $\langle S_B \rangle$ est la valeur moyenne de la projection de $\underline{S}$ sur $\underline{B}$. De même, $\langle \mathcal{H}_{S1} \rangle \simeq A_B I_B \langle S_B \rangle$ si A_B est la valeur effective de A dans la direction de B . L'énergie est donc de la forme $\langle S_B \rangle (B + A_B I_B)$ en introduisant la composante I_B de I selon B . Dans la région $\Delta m_s = 2$, S_B s'écarte de moins de 15% des valeurs $-1, 0, +1$. La condition de résonance est $\langle S_B \rangle (B + A_B I_B) = h\nu$, soit pour les champs de résonance, l'expression : $B_r = h\nu / \langle S_B \rangle + A_B I_B$. Il y a donc autant de champs de résonance que de valeurs de I_B et ces champs sont distants de A_B .

Remarquons enfin qu'en champ nul et à fréquence ^{variable}, la structure hyperfine magnétique du premier ordre que nous venons de décrire, disparaît, comme le montre le raisonnement simple suivant. Prenons comme fonctions de base, les produits $|\alpha m_I\rangle = |\alpha\rangle |m_I\rangle$ où α désigne x, y ou z . Au premier ordre, on doit calculer des quantités telles que $\langle \alpha m_I | \mathcal{H}_{S1} | \alpha m_I \rangle$. Comme les opérateurs électro-niques de $\mathcal{H}_{S1}$ n'ont pas d'éléments de matrice diagonaux dans la base des $|\alpha\rangle$ ces quantités sont nulles. On doit remarquer que pour les noyaux de spin supérieur à un, les effets quadrupolaires peuvent devenir alors prépondérants. La figure 3 résume ces conclusions. On a représenté, en fonction de l'intensité du champ appliqué, le comportement des niveaux d'énergie en présence d'interaction hyperfine avec un spin nucléaire $I=1/2$.

C - LE PROBLEME DYNAMIQUE

En dehors de niveaux d'énergie de la molécule, on peut chercher à déterminer les probabilités de transition. Sur le schéma suivant, on a symbolisé quelques-uns des processus dynamiques qui gouvernent la population stationnaire de l'état triplet. Au voisinage des états électroniques S_1 et T_1 , les niveaux vibrationnellement excités de S_0 (l'état fondamental) forment une suite dense que l'on a figurée par une région hachurée ; il en est de même des niveaux vibroniques de T_1 autour de S_1 .

Chaque sous-niveau du triplet le plus bas est peuplé à une vitesse différente par intersystem crossing à partir d'un singulet excité suivi de relaxation vibrationnelle. Chacun est relié au fondamental par une probabilité de



transition dipolaire électrique (phosphorescence) k_r et par une probabilité d'intercombinaison non radiative k_{nr} . Il existe aussi des transitions non radiatives entre sous-niveaux : c'est la relaxation spin-réseau. Notre méthode expérimentale ne nous permet la mesure précise que de la durée de vie de l'état excité, qui est une moyenne thermique sur les trois probabilités totales de transition, $k_r + k_{nr}$, triplet-singulet. Les temps de relaxation peuvent être estimés par une méthode de saturation progressive. Enfin, on peut obtenir un ordre de grandeur du taux d'intersystem crossing d'après les estimations des rendements de phosphorescence et de fluorescence. Il existe maintenant des méthodes (détection optique de la résonance magnétique, particulièrement en champ

nul (Sharnaf 1967, Kwiram 1967, Schmidt et coll. 1967), qui permettent de mesurer séparément pour chaque sous-niveau la plupart des constantes cinétiques que nous venons de mentionner. Toutefois, ces méthodes ne sont applicables que si kT est de l'ordre des énergies en champ nul, soit $T \lesssim 4 \text{ K}$.

Comme les probabilités d'intercombinaison déterminent directement la population de l'état triplet inférieur et donc le signal RPE, il est intéressant de citer ici quelques règles concernant ces transitions. On admet généralement (voir par exemple Robinson 1967, Henry et Kasha 1968, Engelman et Jortner 1970) que les transitions non radiatives entre états Born-Oppenheimer sont dues aux termes négligés du hamiltonien exact, en particulier l'énergie cinétique des noyaux. Pour estimer la probabilité de transition, on doit tenir compte de deux effets qui jouent en sens contraire. D'une part, la transition est d'autant plus probable que la densité de niveaux vibroniques excités est plus grande au voisinage de l'état électronique initial. D'autre part, la probabilité de transition est proportionnelle au facteur de Franck-Condon. Le plus souvent, on constate que les transitions entre états d'énergie voisine sont favorisées. Lorsqu'il y a changement de multiplicité, la transition est d'autant plus probable que le mélange singulet triplet est plus efficace ; c'est pourquoi la présence d'un triplet excité d'énergie proche de celle du singulet et qui est donc fortement couplé à lui par $\mathcal{H}'_{SO}$, augmente l'intersystem crossing.

--:--:--

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES

1. APPAREILLAGE

a) Spectromètre RPE -

Comme la majeure partie de nos expériences concerne la résonance paramagnétique d'états triplets photoexcités, nous commencerons par décrire brièvement le spectromètre et ses accessoires. Nous avons utilisé un appareil commercial Varian V 4502, fonctionnant en bande X sur lequel a été montée une régulation de champ à effet Hall (dispositif "Fieldial"). La cavité oscille selon le mode TE_{102} à une fréquence comprise entre 9000 et 9500 MHz. Le champ magnétique hyperfréquence B_1 est toujours vertical et perpendiculaire au champ statique B_0 qui est horizontal. Pour permettre l'irradiation de l'échantillon, la face avant de la cavité est constituée soit d'une grille, soit d'un petit guide ouvert assez étroit pour fonctionner au-dessous de la fréquence de coupure. La puissance incidente sur la cavité est variable entre 100 mW et 0,1 mW. La fréquence du klystron est mesurée avec un ondemètre étalonné (Sivers Lab.) La valeur du champ magnétique peut être déterminée en mesurant au moyen d'un fréquencesmètre numérique (Hewlett-Packard 5245 L) la fréquence de résonance des protons d'une sonde située dans l'entrefer, au voisinage de la cavité. Une faible correction (de l'ordre du dixième de gauss) est apportée pour tenir compte de la différence des champs vus par la sonde et par l'échantillon. La valeur du champ se déduit de la fréquence par la relation :

$$B_0(\text{gauss}) = f_p(\text{kHz})/4,2577 = 0,234868 \times f_p(\text{kHz}) .$$

La précision de la mesure des fréquences microonde est meilleure que le MHz ; celle des mesures de champ dépend essentiellement de la largeur des raies et du rapport signal/bruit. Pour fixer les idées, disons que l'on observe pour un cristal mixte, lorsque le champ est appliqué dans une direction canonique, un rapport signal/bruit d'au moins 50 et une largeur de raie pic à pic de quelques gauss : l'incertitude sur la position du centre de la raie est alors inférieure au dixième de gauss.

L'échantillon peut être disposé dans un dewar en quartz introduit dans la cavité et contenant de l'azote liquide, ou, ce qui est plus commode, dans un tube de quartz à double paroi traversant la cavité verticalement et parcouru par un courant d'azote. Le gaz, refroidi par passage dans un serpentin plongé dans l'azote liquide, est chauffé jusqu'à la température souhaitée par une résistance électrique. Un dispositif goniométrique à vis sans fin permet de faire tourner l'échantillon d'une façon reproductible autour d'un axe vertical. Le signal est enregistré en fonction du champ sur un enregistreur X-Y (Moseley 2D2); la voie X est commandée par une tension fournie par le dispositif de régulation du champ .

Lorsque la durée de vie de l'espèce étudiée est supérieure à 0,3 s , on peut enregistrer graphiquement le déclin du signal après coupure de la lumière excitatrice. Pour des durées de vie inférieures, on doit utiliser un système à temps de réponse plus bref ; de plus, le signal est souvent dans ce cas très faible . On dirige alors le signal sur un analyseur multicanaux (CMC - Varian C-1024) dans lequel sont enregistrés de nombreux déclins successifs . Le faisceau de lumière excitatrice est coupé par un obturateur photographique fonctionnant au 1/50ème de seconde. Le balayage de l'analyseur est déclenché par une impulsion électrique qui doit être assez rapide (10^{-4} s) et d'amplitude suffisante (2 V). Elle est produite par un générateur d'impulsions (Hewlett-Packard 214 A) déclenché lui-même par la tension que fournit une photodiode placée dans le faisceau . En jouant sur le seuil de déclenchement et sur le retard de l'impulsion, on peut n'enregistrer le signal qu'une fois l'obturateur fermé, de façon à éliminer la partie du signal due à la variation d'éclairement de l'échantillon. La plus petite durée de vie ainsi enregistrée est de 2ms (tétraphénylporphine) .

b) Dispositif d'irradiation -

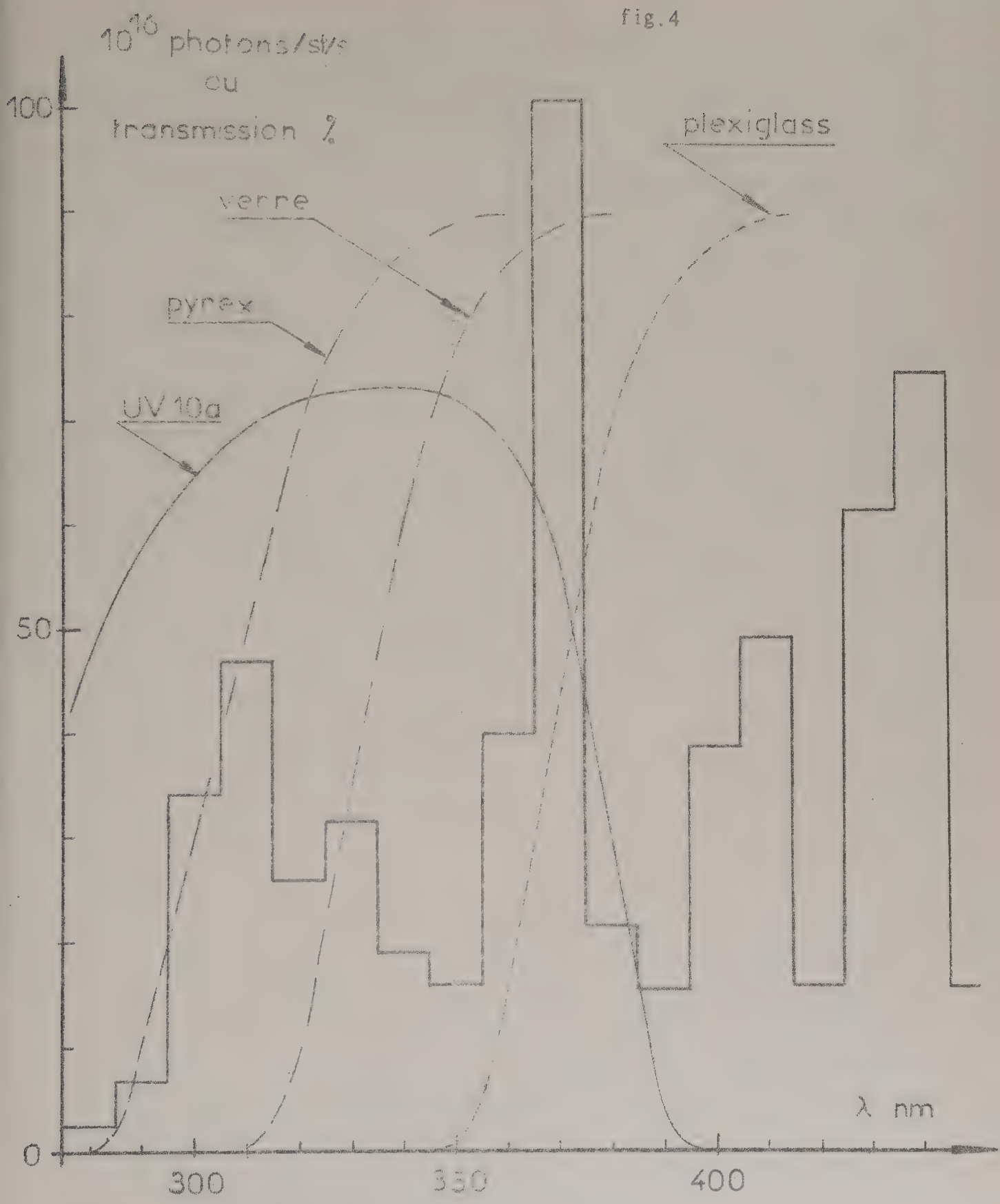
Tant que la dépopulation de l'état fondamental reste faible, le nombre de centres paramagnétiques est à peu près proportionnel au nombre de photons incidents pourvu qu'ils aient l'énergie convenable . Il faut donc choisir une source lumineuse émettant autant de photons utiles que possible et la faire suivre d'un système optique qui fasse pénétrer la majeure partie de ces photons dans l'échantillon. Comme il n'existe pas encore de source monochromatique

intense à la longueur d'onde souhaitée (de 2800 à 3800 Å⁰), on doit filtrer les longueurs d'onde inutiles qui ne pourraient que chauffer ou dégrader photochimiquement l'échantillon. Nous avons choisi d'utiliser une lampe à mercure à très haute pression (Osram HBO 200), montée dans un support de lampe de microscope (Wild). La combinaison d'un arc de petite dimension et d'un condenseur à lentille ménisque assure une très bonne focalisation. L'alimentation électrique comporte des redresseurs et une cellule de filtrage ; ce point pourrait être beaucoup amélioré. En effet, le ronflement à 50 Hz et les fluctuations aléatoires du flux lumineux (les deux ensemble représentent environ 5% du flux total) apparaissent sous forme de bruit. Nous espérons pouvoir disposer à l'avenir d'une alimentation régulée en courant et aussi d'un asservissement du courant de la lampe sur le flux lumineux émis. Le spectre d'une lampe HBO 200 (nombre de photons émis par bande de 10 nm) est représenté figure 4. Sur la même figure, on a indiqué les spectres d'absorption de quelques filtres souvent utilisés (filtre MTO UV 10a) dont la bande passante à mi-hauteur est 275-380 nm, lame de plexiglass verre. Une lentille de quartz reprend le faisceau et le concentre sur l'entrée de la cavité. Des polariseurs (film Polaroid) peuvent être disposés dans le faisceau.

c) Cas des espèces de courte durée de vie -

Lorsque l'on étudie par RPE les triplets photoexcités de molécules hétérocycliques ou portant de nombreux substituants ce qui est le cas de beaucoup de substances d'origine biologique, on rencontre souvent des espèces de durée de vie courte ; en général, on est aussi obligé de se restreindre au cas de solutions amorphes, qui présentent des spectres très larges et peu intenses. Pour toutes ces raisons, le rapport signal/bruit est mauvais. De surcroît, on est fréquemment gêné par les signaux parasites dus aux contaminations de la cavité ou aux radicaux libres produits par photochimie et par les dérives lentes. C'est aussi la destruction photochimique de l'échantillon qui interdit d'avoir recours aux méthodes habituelles d'amélioration de la sensibilité ; grande constante de temps de détection ou accumulation dans un analyseur multicanal. Nous avons mis au point une méthode simple de double modulation qui permet, dans une certaine mesure, de tourner ces difficultés.

fig.4



Le principe de la nouvelle méthode consiste à moduler, en créneaux et à une fréquence f , à l'aide d'un secteur tournant, le faisceau lumineux excitateur. Un calcul simple (Birks 1967) montre que le nombre de centres paramagnétiques ainsi créés est lui aussi modulé ; si τ désigne la durée de vie de l'état excité, l'amplitude relative de la composante à la fréquence f de cette modulation est : $\frac{A}{A_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi^2 f^2 \tau^2 + 1}}$, tandis que sa phase, par rapport à celle de la lumière excitatrice est : $\varphi = \text{Arctg } 2\pi f \tau$

Le signal RPE, après amplification et détection synchrone à 100 kHz, est, lui aussi, modulé à la fréquence f . Ce signal variable est envoyé sur un lock-in (PAR modèle 121) et détecté ; on conserve donc seulement l'enveloppe de la composante à la fréquence f , qui n'est due qu'aux espèces photoexcitées. En principe, si l'échantillon contenait plusieurs triplets excités de durées de vie différentes, on pourrait séparer les divers signaux par un simple réglage de la phase du signal de référence. Cette méthode élimine tous les signaux parasites et améliore légèrement le rapport signal/bruit ; en effet, pour être enregistré un bruit doit être simultanément synchrone avec les deux modulations à 100 kHz et f ; les dérives thermiques, en particulier, n'apparaissent plus. Pratiquement, pour ne pas réduire trop l'amplitude de modulation, on choisit $f \lesssim 1/\tau$. Pour des raisons de bruit à très basse fréquence et pour éviter l'emploi de constantes de temps prohibitives, on doit aussi avoir $f \gtrsim 10$ Hz, si bien que la méthode que nous proposons n'est commode que si $\tau < 10^{-1}$ s. Nous verrons au chapitre 5, quelques applications de cette technique à l'étude des spectres de solutions vitreuses.

2. SPECTRES OPTIQUES

Les spectres d'absorption ont été relevés à l'aide d'un appareil classique à double faisceau (Cary 15). Quelques mesures ont été faites à la température de l'azote liquide. Pour cela, l'échantillon, contenu dans un tube de quartz, est disposé dans un tube à double paroi, également en quartz, où il est refroidi par un courant d'azote froid ; ce montage offre l'avantage d'éliminer les bulles qui viennent habituellement perturber le trajet optique, lorsque l'on utilise un dewar à azote liquide.

On a utilisé, pour établir les spectres d'émission, un spectrofluorimètre à réseau de faible résolution (Aminco). Cet appareil s'est révélé très

utile pour contrôler la pureté des produits chimiques utilisés, à cause de la très grande sensibilité de la spectroscopie de luminescence. Certains spectres ont été pris sur un appareil à prismes, plus sensible et résolutif (Jobin-Yvon "Béarn") aimablement mis à notre disposition par M. Hélène, du Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans. Dans tous les cas, la durée de vie de phosphorescence, mesurée optiquement, a été trouvée identique à la durée de vie de l'espèce paramagnétique, mesurée par RPE.

3. NATURE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

a). Généralités -

Pour étudier l'état triplet le plus bas d'une molécule aromatique par RPE, il faut opérer sur des solutions solides diluées et, si possible, orientées. L'emploi de milieux rigides apporte tout d'abord un avantage considérable en ce qui concerne les durées de vie qui sont en général au moins 10^4 fois plus longues que dans un milieu fluide (Tsai et Robinson 1968). De plus, en phase liquide, les conditions du rétrécissement extrême sont remplies pour les molécules qui nous intéressent, et l'anisotropie dipolaire caractéristique du spectre disparaissait. On pourrait envisager d'étudier la substance à l'état pur, sous forme de monocristal (ou de poudre), mais on ne pourrait observer dans ces conditions que le signal des états excités du cristal, c'est-à-dire des excitons triplets. Pour un monocristal, une telle étude est possible, bien que rendue difficile par la faible durée de vie des excitons triplets (Sharnoff 1969, Haarer et coll. 1967). Comme on ne peut pas observer de structure hyperfine, cette méthode ne permet pas la détermination de la structure électronique de la molécule à l'état excité. Pour observer effectivement des molécules excitées isolément, il faut diluer l'espèce intéressante dans une matrice. Pour éviter tout transfert d'énergie, l'état excité à étudier doit être l'état excité le plus bas de l'échantillon ; en particulier, il doit avoir une énergie inférieure à celle de la bande d'excitons triplets de la matrice.

Les résultats les plus détaillés sont obtenus sur des espèces orientées, incluses dans un cristal hôte ; bien souvent, cette méthode se révèle être inapplicable ; on emploie alors des solutions congelées, où le solvant a été choisi de manière à former, à basse température, un verre transparent. Nous exposerons tout d'abord la première de ces techniques.

b) Cristaux mixtes -

Le choix d'un cristal hôte pour l'étude d'une molécule à l'état triplet doit tenir compte tout d'abord des énergies respectives des états triplets de l'impureté et de l'hôte, comme nous venons de le voir. Il existe aussi des contraintes cristallographiques. L'espèce à étudier doit s'inclure dans le cristal en un petit nombre de sites, avec des orientations bien déterminées. Selon les cas, il y a substitution isomorphe de l'impureté à la place d'une molécule de la matrice ou intercalation dans un site interstitiel, les deux types d'inclusions pouvant coexister à l'intérieur du même cristal. On gagne beaucoup de temps à utiliser une matrice de structure cristalline connue. Il existe enfin quelques conditions d'apparence banale mais qui suffisent à écarter bien des matrices possibles : l'hôte doit pouvoir être préparé assez pur (concentration des impuretés avant dopage, inférieure à 10^{-4} molaire) et doit former des cristaux assez gros, où l'espèce que l'on veut étudier s'incorpore à une concentration supérieure à 10^{-4} molaire .

Une solution très élégante à ce problème a été trouvée lors d'études poursuivies sur le benzène et le naphthalène (El Sayed, Wark et Robinson 1962 , Schwoerer et Wolf 1967, de Groot et Van der Waals 1969, Ponte Gonçalves et Hutchison 1968) . L'espèce à étudier a été incluse dans un monocristal de son isomère complètement deutérié ; pour éviter les délocalisations d'excitation , on doit alors travailler à une température telle que kT soit inférieur à la différence d'énergie des deux états triplets en cause (entre 80 et 100 cm^{-1}) . Pratiquement, cela impose l'emploi de l'hélium liquide.

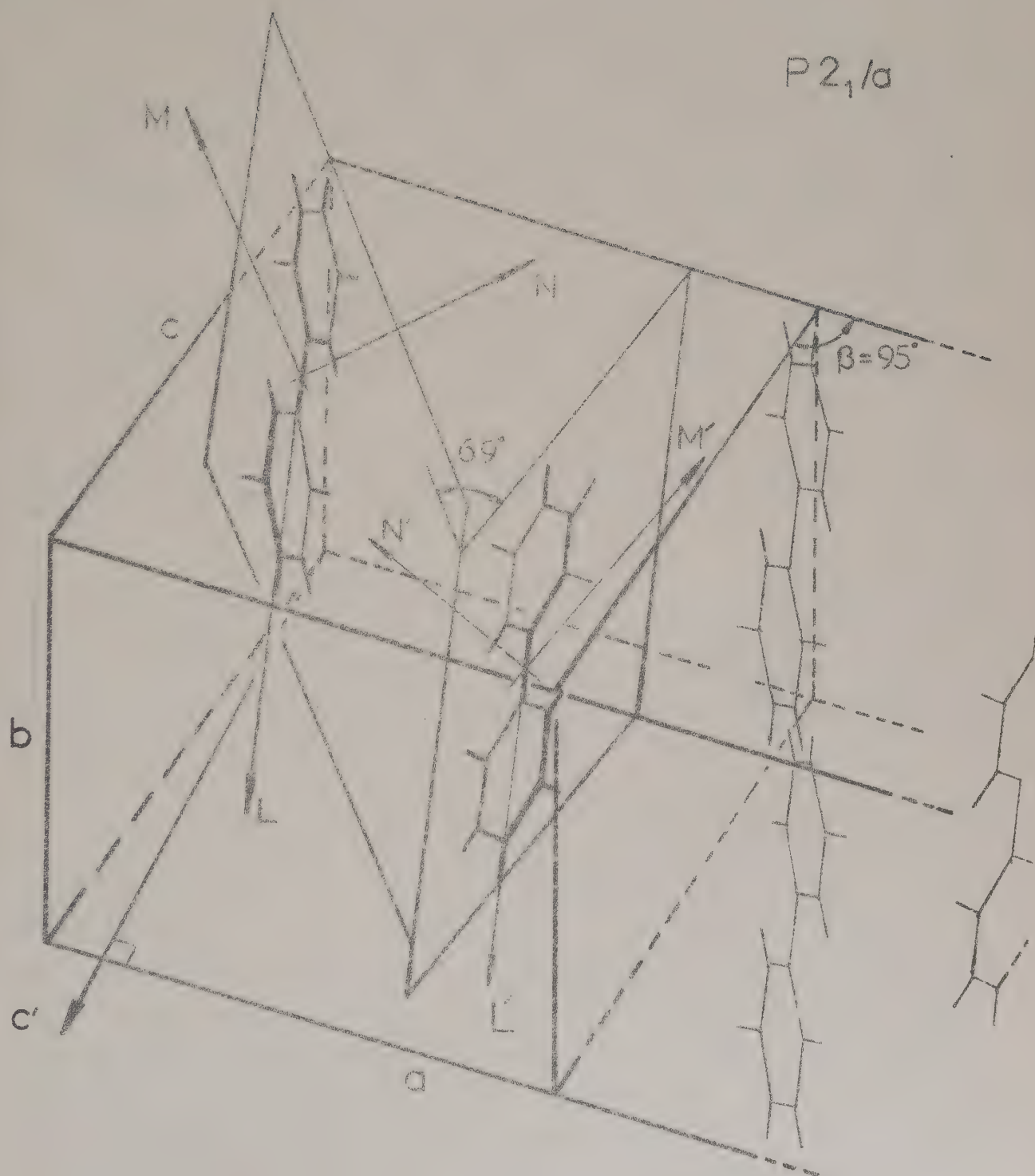
En général, on est donc amené à utiliser un hôte constitué de molécules d'encombrement semblable à celles que l'on veut étudier . A cause des nombreuses contraintes à satisfaire, quelques rares matrices ont pu être employées jusqu'à présent. Nous avons résumé les travaux précédents dans le tableau I (p.20) . On peut y voir que le diphenyle a déjà été employé avec succès dans l'étude de plusieurs molécules à trois cycles. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur cette matrice. Le diphenyle cristallise dans le système monoclinique, avec deux molécules par maille, le groupe d'espace est $P2_1/a$. La position des molécules dans la cellule unité est indiquée sur la figure 5 . Les dimensions de la maille élémentaire sont : $a=8,1$ $b=5,6$ $c=9,5\text{ \AA}$.

MATRICE

INCLUSION

NOM	SYSTEME CRISTALLIN ET SYMETRIE (Z)	REFERENCE	NOM	REFERENCE
benzène-d ₆	orthorhombique (4)	Cox et coll. 1958	benzène-h ₆	de Groot et coll. 1969a Ponte-Gonçalves 1968
p-dichlorobenzène	monoclinique P2 ₁ /a (2)	Croatto et coll. 1952	pyrimidine	Kuan et coll. 1970
triméthylborazole	monoclinique Cc (2)	Anzenhofer 1966	pyrazine	Sharpoff 1968 Cheng et Kwiram 1969
durène	monoclinique P2 ₁ /a (2)	Robertson 1933a	mésitylène	de Groot et coll. 1969b
naphthalène-d ₈	monoclinique P2 ₁ /a (2)	Robertson 1933b	naphthalène	Kitchinson et Mangum 1961 Hirota et coll. 1964 Ehret et Wolf 1968
diphényle	monoclinique P2 ₁ /a (2)	Hargreaves et Rizvi 1962, Trotter 1961 Robertson 1961	quinoxaline, quino- line, isoquinoline	Vincent et Maki 1963, 1965 Vincent 1970
fluorène	orthorhombique Pnam (4)	Burns et Toall 1955	2,3-dichloroquino- xaline	El-Sayed et coll. 1969
benzophénone (sites interstitiels)	orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (4)	Fleischer 1969 Vol. 1967, 1969	naphthalène-h ₈	Schwoerer et Wolf 1967
			phénanthrène	Brandon et coll. 1964
			phénoxazine	Lhoste et coll. 1968
			phénothiazine	
			pyrène	Charles et coll. 1966
			anthracène (étude optique) triplets fondamentaux	Hochstrasser et Marchetti 1968 Brandon et coll. 1965 Wasserman et coll. 1964

Fig. 5



et l'angle $(a,c) = \beta$ vaut 95° (Trotter 1961, Robertson 1961, Hargreaves et Rizvi 1962) . L'axe b est un axe de symétrie avec glissement, le plan ac est un plan de symétrie. Les plans des deux molécules de la maille font entre eux un angle dièdre de 70° . Les longs axes (L) des molécules de diphényle sont parallèles entre eux, presque perpendiculaires à l'axe b et font un angle de 17° avec la normale au plan ab, que nous désignerons par c' . Comme l'angle des axes a et c est de 95° , c' est à peu près parallèle à c . Les axes a, b, et c' forment un système orthonormé. Les orientations des axes moléculaires L (long axe), M (axe court) et N (normale au plan moléculaire) par rapport aux directions a, b et c' sont précisées par les angles et les cosinus directeurs donnés ci-dessous :

	L	M	N		L	M	N
a	72°	$122,4^\circ$	38°	a	0,303	0,528	0,799
b	$91,4^\circ$	$34,6^\circ$	$55,5^\circ$	b	-0,006	-0,838	0,547
c	18°	$79,3^\circ$	$104,3^\circ$	c	0,953	-0,174	-0,251

L'orientation de l'autre molécule de la cellule unité s'en déduit par une symétrie par rapport au plan ac .

Quand un cristal de diphényle s'est formé à partir d'une phase fondue, il présente en général des plans de clivage nets parallèles au plan ac . Par évaporation d'une solution dans l'éthanol, on obtient des lamelles dont les grandes faces sont également parallèles au plan ac ; la direction c' est donc toujours la normale à une face aisément reconnaissable .

Ayant rencontré des difficultés pour préparer d'une manière reproductible des échantillons par évaporation de solutions, nous avons décidé d'utiliser la méthode de Bridgeman, dont nous décrivons maintenant la mise en oeuvre . Dans un tube d'un diamètre convenable (12mm intérieur dans notre cas) comportant une extrémité effilée (Fox I p.224), on introduit une charge de diphényle (de 6 à 10 g) et le corps à inclure (de 5 à 10 pour mille en poids). On dégaze à l'aide d'un banc de pompage et on scelle, sous vide ou sous atmosphère d'azote. Le tube est alors placé dans un four d'axe vertical, maintenu à 80° (alors que la température de fusion du diphényle est de 70°). Il est suspendu à un fil qui s'enroule sur l'axe d'un petit moteur synchrone. Ce moteur fait descendre la charge lente-

ment, hors du four, en lui faisant franchir un gradient de température . Une variation brusque et bien définie de la température du mélange fondu est obtenue en disposant à la sortie du four un bain de glycol dont la température est régulée vers 40° . La vitesse de descente était habituellement de 2cm par jour . On obtient ainsi facilement des cristaux transparents de 12mm de diamètre et homogènes sur quelques centimètres de longueur . Pour extraire le cristal, on donne selon l'axe du tube quelques coups de ciseaux à verre, puis on serre très progressivement l'étau .

Le diphényle se clive assez facilement. On obtient ainsi des plaquettes dont les faces principales sont normales à c' , à partir desquelles sont taillés les échantillons. Nous désirons pouvoir orienter le champ statique B_0 de façon arbitraire par rapport aux axes moléculaires, mais nous ne disposons dans l'appareil de RPE, que d'un seul degré de liberté (rotation autour d'un axe vertical, normal au champ directeur). Un deuxième degré de liberté doit donc être recherché dans la taille du cristal . Nous procédons de la façon suivante . Le diphényle est un cristal optiquement biaxe. Il est facile à l'aide d'un microscope polarisant, éclairé en lumière convergente, de repérer la direction de la droite qui joint les traces, dans le plan ab , des deux axes optiques ; cette droite est normale à b . L'orientation de la plaquette est alors bien définie (on connaît le plan ab et l'axe b). A la lame de rasoir, on découpe une lamelle très allongée (les dimensions typiques sont 10x3x2 mm) de telle manière que ses longs côtés fassent un angle α avec l'axe cristallographique b . Les dimensions transversales sont ajustées par polissage afin que le petit cristal pénètre juste sans frottement dans un tube de quartz qualité "suprasil" (diamètre extérieur 4mm, diamètre intérieur , environ 3mm) qui est ensuite purgé et scellé sous azote. La présence dans le tube d'un gaz inerte assure d'une part un bon contact thermique et d'autre part empêche pratiquement la sublimation du diphényle qui détruirait l'échantillon . Le tube porte-échantillon peut maintenant être placé dans l'appareil, de telle manière que la normale au plan de clivage (c') soit parallèle au champ statique. On peut alors lui faire subir une rotation d'angle β autour de l'axe vertical . Les cosinus directeurs de B_0 par rapport aux axes a , b et c' sont : $\cos \alpha \cos \beta$, $-\sin \alpha \cos \beta$ et $\sin \beta$. Par rapport au système d'axes associé à l'une des molécules de la maille, les cosinus directeurs

de B_0 sont :

$$\begin{cases} (0,303 \cos \alpha + 0,006 \sin \alpha) \cos \beta + 0,953 \sin \beta \\ (0,518 \cos \alpha + 0,838 \sin \alpha) \cos \beta - 0,174 \sin \beta \\ (0,799 \cos \alpha - 0,547 \sin \alpha) \cos \beta - 0,241 \sin \beta \end{cases}$$

Ces relations ne donnent qu'approximativement l'orientation du champ par rapport aux axes des molécules incorporées dans le réseau : nous verrons en effet que l'anthracène et la phénazine occupent des positions légèrement différentes de celles des molécules hôtes. Pratiquement, on choisit l'angle de taille α pour qu'une rotation d'axe vertical amène le champ le long d'une direction canonique. Du fait de l'incertitude sur α et β , on doit multiplier les échantillons taillés au voisinage de ces orientations particulières.

c) Solutions amorphes -

Le choix d'un solvant pour les études de solutions amorphes doit s'inspirer des considérations suivantes. La résonance paramagnétique étant beaucoup moins sensible que les méthodes optiques, on doit pouvoir créer dans l'échantillon un grand nombre de centres paramagnétiques ; on est pratiquement obligé d'utiliser des solvants qui forment des verres à basse température où les molécules du soluté restent bien dispersées et qui demeurent transparents à la lumière excitatrice. Parmi tous les solvants vitrifiables (Smith et coll. 1962) le plus commode est l'éthanol. On peut l'obtenir facilement très pur ; il dissout aisément tous les corps auxquels nous nous intéressons et également certains acides (surtout HCl) et certaines bases (comme KOH et NaOH). Cette dernière propriété est particulièrement commode, puisque l'on peut ainsi étudier des espèces ionisées. Les concentrations utilisées sont comprises entre 1 et $5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre. Les solutions sont dégazées par barbotage d'un gaz inerte ou par une série de gels, pompage et dégels sous vide primaire ; elles sont contenues dans des tubes de quartz scellés. Ces précautions réduisent notablement la photodégradation des solutions qui est souvent attribuable à l'oxygène dissous et photo-activé et permettent de mieux définir la durée de vie de l'état excité.

.../

4. ORIGINE ET PURIFICATION DES MATERIAUX EMPLOYES

Le diphényle (Prolabo) a été sublimé et recristallisé deux fois dans l'éthanol. La principale impureté qu'il contient est de l'anthracène ; après purification il n'en subsiste que des traces pratiquement inobservables. L'anthracène (qualité pour scintillateur) et la phénazine ont été fournis par Fluka (St Gall) ; ce dernier corps a été recristallisé dans l'alcool avant usage. La phénazine deutériée et le 1,2,3,4,5,6,7,8-deutérioanthracène- d_8 sont des fabrications Merck, Sharp et Dohme (Montréal). L'anthracène perdeutérié a été préparé par le département des radioéléments du CEA, à Saclay. Tous les produits deutériés ont été utilisés tels que nous les avons reçus sans autre purification. Aucune impureté n'était en effet décelable sur le spectre RMN d'une solution dans le sulfure de carbone. La potasse, les acides chlorhydrique et sulfurique, ainsi que leurs isomères deutériés sont des produits Merck (Darmstadt). Remarquons à ce propos que la soude est inutilisable. Tous les lots que nous avons pu essayer renfermaient des impuretés paramagnétiques ; il s'agit vraisemblablement de fer (III), qui donne un signal intense à $g=4$, superposé aux transitions $\Delta m_{\text{e}} = 2$ des états triplets que nous voulions étudier. Nous avons systématiquement utilisé des solvants de qualité "pour spectroscopie" et particulièrement l'éthanol fourni par Prolabo.

--:--:--:--:--

ψ_{10} --- b_{2g}
 ψ_9 --- a_u

ψ_8 --- b_{1u}

ψ_7 --- b_{3g}

ψ_6 --- b_{2g}
 ψ_5 --- a_u

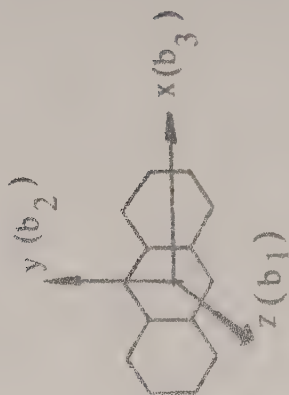


fig. 6

$1B_{3u}$ --- $\frac{(6 \rightarrow 8) + (7 \rightarrow 9)}{\text{---}}$

b_{1g} --- ---

$1B_{3u}$ --- $\frac{(6 \rightarrow 8) - (7 \rightarrow 9)}{\text{---}}$ L_b

b_{3u} --- --- A_u
 B_{1u}
 B_{2u}

$1B_{2u}$ --- $\frac{7 \rightarrow 8}{\text{---}}$ L_a

b_{1g} --- --- B_{1g}
 B_{3g}
 A_g

b_{2u} --- --- $\begin{matrix} x \\ \text{---} \\ y \\ \text{---} \\ z \end{matrix}$ B_{1u}
 A_u
 B_{3u}

A_g --- ---

Chapitre III

LE PREMIER ETAT TRIPLET DE L'ANTHRACENE

1. SCHEMA DES ETATS EXCITES ; PEUPLEMENT ET DESACTIVATION DU TRIPLET INFERIEUR

a) Spectre d'absorption optique et symétries des états excités -

Les premiers niveaux d'énergie de l'anthracène sont représentés sur la figure 6 ; on a indiqué la symétrie de la partie d'espace de la fonction d'onde, en tenant compte du choix des axes suivants : long axe -x, petit axe -y, axe normal au plan de la molécule -z . La molécule d'anthracène appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{2h} dont nous donnons ci-dessous la table de caractères .

	I	(xy)	(xz)	(yz)	i	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_u	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
B_{3u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	x

Pour ce même groupe, les produits directs des représentations sont donnés dans la table suivante :

$$g \otimes g = g \quad , \quad g \otimes u = u \otimes g = u \quad , \quad u \otimes u = g$$

	A	B_1	B_2	B_3
A	A	B_1	B_2	B_3
B_1		A	B_3	B_2
B_2			A	B_1
B_3				A

En multipliant la représentation de la fonction d'espace d'un niveau triplet par les représentations B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} associées aux fonctions de spin, on obtient les symétries des sous-niveaux magnétiques associés respectivement aux axes z , y et x ; elles sont également indiquées sur la figure . On a indiqué en pointillés des niveaux qui n'ont pas été mis en évidence expérimentalement, mais dont les énergies et les fonctions d'ondes ont été calculées par Pariser (1956). En dehors du premier état triplet, on ne connaît pas les énergies relatives des sous-niveaux magnétiques ; pour chaque état, on a donc placé, conventionnellement, les niveaux z , y et x par ordre d'énergie croissante .

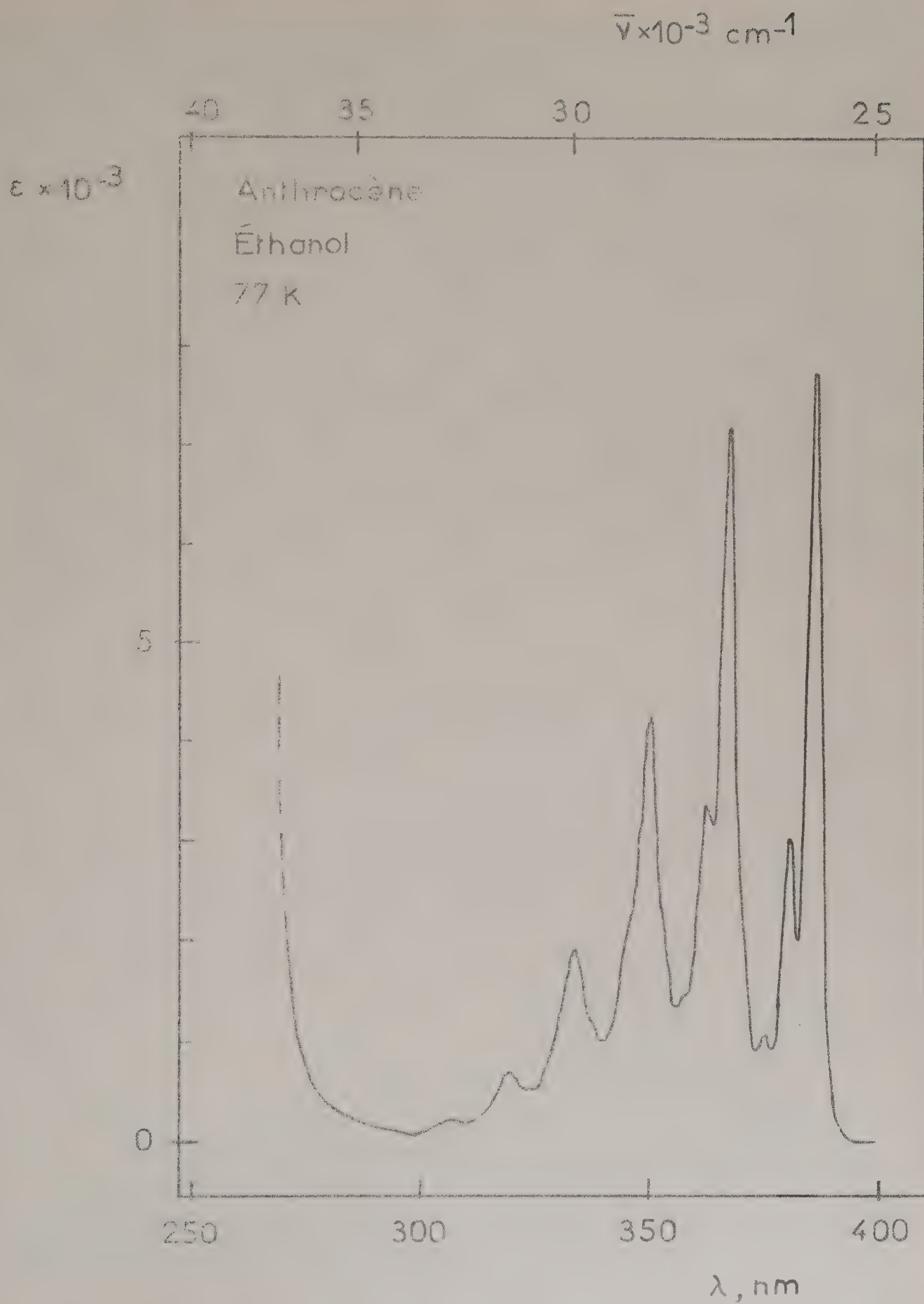
La symétrie orbitale des états singulets a été déterminée depuis longtemps par absorption en lumière polarisée. Seules les symétries des deux premiers états triplets sont connues . La symétrie orbitale du premier état triplet résulte, d'une part, des résultats de RPE que nous présentons plus loin et d'autre part, des travaux de Clarke et Hochstrasser(1967) a ; étude optique de l'effet Zeeman en champ très fort). A partir de cette attribution, on déduit la symétrie orbitale du second état triplet par absorption T-T en lumière polarisée (Hochstrasser et Marchetti, 1968). Dans les autres cas, les symétries indiquées sont celles proposées par Pariser .

b) Peuplement de l'état triplet -

On peut voir, sur la figure 7, un spectre d'absorption de l'anthracène, relevé sur une solution dans l'éthanol à 80 K . En se rapportant au spectre d'émission de la lampe HBO 200 que nous utilisons (fig.4), et en tenant compte de ce que le diphényle n'absorbe pas au-delà de 290nm, on voit que le mécanisme prédominant de l'excitation de l'anthracène est l'absorption directe $S_0 \rightarrow S_1$ de cette molécule . Pour parvenir à l'état triplet, la molécule peut subir une transition non radiative avec changement de multiplicité $^1B_{3u} \rightarrow ^3B_{2u}$. Cette transition est rendue peu probable par la grande différence d'énergie (12000 cm^{-1}) entre les deux états ; elle est, de plus, interdite par symétrie (en l'absence de vibrations). Il existe au-dessus de $^3B_{2u}$ de nombreux niveaux triplets dont l'énergie est voisine de celle du singulet $^1B_{2u}$. De tels états peuvent servir de "relais" pour l'intersystem crossing (Bixon et Jortner, 1968) .

Expérimentalement, nous avons observé que le taux d'intercombinaison était faible dans le système anthracène/diphényle à la plus basse température que nous puissions atteindre (80°K). D'une façon à première vue surprenante, on

fig. 7



voit croître notablement l'intensité du signal RPE lorsque l'on augmente la température : à 200°K, le signal est 5 fois plus intense qu'à 80°K . Nous pensons qu'il faut expliquer ce phénomène par l'existence d'un mécanisme d'intercombinaison activé thermiquement. En se reportant à la figure 6, on voit, en particulier, que l'état $^3B_{3u}$ a des sous-niveaux de symétrie totale $^3B_{2u}$, $^3B_{1u}$, 3A_u ; la transition non radiative $^1B_{2u} \rightarrow ^3B_{2u}$ est donc permise par symétrie. On s'attend toutefois à ce qu'elle soit impossible puisque ce triplet est plus haut que le singulet . Mais d'après Pariser, la différence d'énergie est petite et il est très possible de peupler thermiquement un état vibrationnel excité de la multiplicité singulet, à partir duquel se fera le transfert. Il est difficile de déterminer avec précision la température de l'échantillon ; d'autre part, la durée de vie du triplet varie dans la même gamme de température (elle diminue de 20% lorsque la température passe de 80 à 200 K) de même que le temps de relaxation spin-réseau. Aussi, avons nous dû nous contenter, jusqu'à présent, de ces observations qualitatives. Un effet analogue a été observé dans l'anthracène pur (Adolph et Williams 1967) et pour certains dérivés substitués de l'anthracène en solution (Wilkinson 1969) .

c) Durée de vie de l'état triplet -

La durée de vie de l'anthracène triplet est courte . Comme l'explique bien Siebrand (1967) grâce à un traitement semi-empirique, cela est dû principalement à la faible énergie de l'état excité (14800 cm^{-1}). Comme nous venons de le voir, la durée de vie dépend de la température et celle-ci n'est pas très bien définie dans le cas d'un monocristal . Pour opérer dans des conditions bien définies, nous avons mesuré les durées de vie de l'anthracène et de deux isomères deutériés en solution dans l'alcool, l'échantillon étant plongé dans l'azote liquide. On a ainsi l'avantage supplémentaire de disposer d'un échantillon plus grand et plus concentré qu'un monocristal ; lorsque l'on observe la raie $\Delta m_s = 2$ le rapport signal sur bruit est très bon . Le tableau II donne les durées de vie mesurées ; l'incertitude ne dépasse pas 3ms . La probabilité de la transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ peut être estimée comme étant inférieure à $0,1 \text{ s}^{-1}$. Le mode de désactivation principal est donc non radiatif et à une très bonne approximation, la probabilité de désexcitation non-radiative k_{nr} est égale à l'inverse de la durée de vie ; elle figure à la seconde ligne du tableau . On voit que la variation de k_{nr} avec le nombre de protons dans la molécule n'est pas linéaire : les protons "méso" (positions 9 et 10) semblent plus actifs .

Tableau II . Durée de vie et probabilité de désexcitation de l'état triplet inférieur de l'anthracène et de certains isomères deutériés .

	AH ₁₀	AH ₂	AD ₁₀
τ (ms)	40	75	112
k_{nr} (s ⁻¹)	25	13,3	8,9
n (nombre d'atomes H)	10	2	0
Δn	8		2
Δk_{nr}	11,7		4,4
$\Delta k_{nr}/\Delta n$	1,45		2,2

En effet, si l'on extrapole à la molécule AH₁₀ la variation de k_{nr} en fonction du nombre de protons observée pour AD₁₀ et AH₂ (pour lesquelles les mesures de durée de vie sont très précises), on trouve $k_{nr}(AH_{10}) = 33$, soit une durée de vie d'environ 30 ms , qui diffère assez sensiblement de la valeur observée (40ms) . Il faut voir là une manifestation de la forte densité électronique sur les positions méso. Un effet analogue a été observé pour le naphthalène (Watts et Strickler 1966) et expliqué théoriquement (Henry et Siebrand 1969) .

2. STRUCTURE FINE DU SPECTRE RPE

Nous avons principalement étudié la région $\Delta m_s = 1$, puisqu'en polarisation perpendiculaire, on obtient simplement, dans les orientations canoniques, les valeurs principales des tenseurs qui nous intéressent . Nous avons étudié 9 cristaux contenant de l'anthracène (abrégé par la suite en AH₁₀) et 7 cristaux dopés avec du 1,2,3,4,5,6,7,8-deutérioanthracène-d₈ (abrégé plus loin en AH₂) .

a) Disposition des molécules d'impureté dans le cristal hôte -

Pour une orientation quelconque de l'échantillon, on observe quatre raies : deux pour chacune des molécules cristallographiquement distinctes. Les signaux ne sont intenses qu'au voisinage des orientations canoniques ; c'est pourquoi il est difficile d'étudier le spectre pour toutes les valeurs de l'angle β . Nous avons pu néanmoins nous assurer que les molécules d'anthracène

étaient incorporées dans le réseau du diphényle de telle manière que leurs axes soient presque parallèles à ceux des molécules hôtes. Plus précisément, la variation angulaire des champs de résonance et l'analyse comparée des anisotropies de la structure hyperfine et du tenseur g montrent que (i) les axes des molécules d'impureté coïncident avec le long axe (L) des hôtes et (ii) que l'angle dièdre entre deux molécules d'anthracène inéquivalentes est de 50° environ au lieu de 70° pour le diphényle.

b) Détermination des paramètres de structure fine -

Il est facile de déduire des spectres enregistrés dans les orientations principales les valeurs propres des tenseurs $\mathcal{D}$ et $\underline{g}$ (Hutchison et Mangum 1961, Vincent 1963, Kottis et Lefèbvre 1963). D'après les équations A6, A7 de l'appendice A, les champs de résonance dans la région $\Delta m_s = 1$, et pour $B_0 // Oz$ par exemple, sont :

$$B_z^{III} = \frac{1}{g_z \beta} \sqrt{(h\nu + Z - X)(h\nu + Z - Y)} \quad ; \quad B_z^{II} = \frac{1}{g_z \beta} \sqrt{(h\nu - Z + X)(h\nu - Z + Y)} \quad (1)$$

d'où l'on tire :

$$Z = \frac{1}{6h\nu} (g_z \beta)^2 \left[(B_z^{III})^2 - (B_z^{II})^2 \right] \quad (2)$$

Les paramètres de structure fine sont habituellement exprimés en cm^{-1} ; on peut alors écrire :

$$Z = \frac{1}{6\bar{\nu}} \left(\frac{g_z \beta}{hc} \right)^2 (B_z^{III2} - B_z^{II2}) \quad (2')$$

si $\bar{\nu}$ est l'énergie hyperfréquence, exprimée en cm^{-1} . On voit que le signe de Z ne peut être déterminé, puisque l'on n'a aucun moyen d'identifier séparément les champs B_z^{II} et B_z^{III} . Par contre, une fois fixé le signe de l'une des énergies en champ nul, les autres s'en déduisent par la relation $X+Y+Z = 0$. Seules des mesures à plusieurs températures voisines de 4°K et pour lesquelles les facteurs de Boltzmann sont nettement différents de l'unité permettraient de déterminer le signe de Z (Hornig et Hyde 1963). Cependant, on sait que dans un état $\pi\pi^*$ le nuage électronique d'une molécule aromatique est aplati dans la direction z ; un raisonnement simple (Hutchison 1967) montre que dans ce cas, Z est nécessairement négatif. Nous supposons donc par la suite $Z \leq 0$ et $D \gg 0$. D'autre part, on voit sur la formule (2) que Z et g_z ne peuvent en principe être déterminés indépendamment l'un de l'autre. En général, on peut, par une méthode de moindres carrés, déterminer les valeurs de X, Y, Z, g_x , g_y et g_z qui satisfont au mieux aux six

équations telles que (1). Il est plus simple, et dans notre cas tout aussi précis, de procéder par approximations successives. On suppose tout d'abord g isotrope (avec par exemple $g_{uu}=2,0030$) et on tire X, Y et Z de (2') et des deux relations qui s'en déduisent par permutation circulaire. Ensuite, on reporte ces valeurs dans (2) pour obtenir une nouvelle approximation de g_{zz} . On peut alors améliorer à leur tour X, Y et Z et recommencer le cycle. Du fait de la très faible anisotropie de g et aussi parce que les valeurs de g_{uu} ne dépendent des "zero field splittings" que par des termes du second ordre, ce procédé converge très rapidement: en général, au bout de deux cycles, les valeurs de g_{uu} n'évoluent plus. Une formule commode pour mener cette itération a été donnée par Hutchison et Mangum (1961). Si $g_z^{(0)}$ est la valeur initiale de g_z (nous avons toujours choisi $g_z^{(0)}=2,003$) et si $g_z^{(1)}$ est la première approximation à la même quantité, on a

$$g_z^{(1)} = \frac{2}{\beta/hc} \cdot \frac{\bar{\nu}}{B_z^{II} + B_z^{III}} - \frac{1}{8g_z^{(0)}} \cdot \frac{1}{(\beta/hc)^2} \cdot \frac{(X - Y)^2}{B_z^{II} B_z^{III}}$$

où B_z^{II} et B_z^{III} désignent les deux champs de résonance dans la direction z et deux relations analogues pour g_x et g_y .

c) Discussion -

Les valeurs principales ainsi déterminées des tenseurs $\mathcal{D}$ et $\underline{g}$ sont consignées dans le tableau III.

Tableau III - Valeurs expérimentales des constantes de structure fine de l'anthracène triplet. Les énergies en champ nul sont exprimées en cm^{-1} . Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes sur le dernier chiffre donné.

	solutions vitreuses			
	cristal mixte	éthanol (nos résultats)	2-méthyl-THF (Wasserman 1964)	-- (van der Waals et ter Maten 1964)
X	0,03223(5)	0,0321(1)		
Y	0,01535(10)	0,0157(1)		
Z	-0,04771(5)	-0,0480(1)		
$D=-3Z/2$	0,07156(7)	0,0720(1)	0,0724(2)	0,072
$E=(Y-X)/2$	-0,00844(10)	-0,0082(1)	-0,0081(2)	-0,007
g_x	2,0029(2)			
g_y	2,0032(3)			
g_z	2,0024(6)			

Nous n'avons pas observé de différences significatives entre l'isomère protoné et l'isomère deutérié. On a montré très récemment (Gerkin et Winer 1969) qu'il existe une différence de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} entre les énergies en champ nul du phénanthrène et du perdeutério-phénanthrène. Un tel écart, observable en champ nul lorsque l'on balaye la fréquence, est un peu inférieur à notre incertitude expérimentale. Nous avons également fait figurer les valeurs de X, Y et Z mesurées sur une solution vitreuse d'anthracène perdeutérié à 77°K. Ces deux jeux de paramètres sont très proches des résultats d'autres auteurs qui ont étudié des solutions vitreuses dans divers solvants (Wasserman et coll. 1964, van der Waals et ter Maten 1964). Il est très courant d'observer des variations de D et E de l'ordre du millième de cm^{-1} lorsque l'on change la matrice ou la température.

Les résultats expérimentaux pour l'interaction spin-spin sont très voisins des valeurs calculées à partir de fonctions d'onde moléculaires. Van der Waals et ter Maten (1964) trouvent $D=0,071$, $E=-0,009$ alors que Thomson obtient $D=0,0744$ et $E=0,0006$. Comme ces valeurs théoriques sont obtenues en supposant une fonction d'onde de symétrie d'espace B_{2u} , on vérifie bien ainsi la symétrie proposée. Notons enfin que l'anthracène vérifie très bien la corrélation empirique entre énergie de l'état triplet et valeur de D découverte par Brinen et Orloff (1967).

La très petite anisotropie trouvée expérimentalement pour le tenseur $\underline{g}$ montre la faiblesse du couplage spin-orbite dans les molécules aromatiques planes. Stone (1963, 1964) a montré que l'on devait observer, entre composantes de $\underline{g}$, les relations

$$g_0 \lesssim g_z < g_x = g_y$$

Ces relations sont effectivement satisfaites. De plus, Stone avait évalué, en faisant des approximations de type Hückel, les valeurs absolues des composantes principales de $\underline{g}$: $g_z \approx 2,0024$; $g_x \approx g_y \approx 2,0027$. Compte tenu des nombreuses approximations faites, ces estimations se révèlent très bonnes. Il faut remarquer que la mesure du tenseur $\underline{g}$ d'un hydrocarbure à l'état triplet constitue le seul test complet du traitement de Stone. En effet, comme on n'a jamais observé de radicaux libres aromatiques orientés, on doit se contenter pour ces espèces de comparer les valeurs mesurées et théoriques de la trace du tenseur $\underline{g}$. Dans la description la plus simple de l'état triplet, et en faisant appel au "pairing

theorem", on montre que la partie isotrope de g , pour l'état excité, devrait être la moyenne des valeurs correspondant respectivement à l'anion et au cation radical. Les résultats expérimentaux (déduts du tableau III et des mesures de Segal et coll. 1965) sont les suivants :

$$g_{iso}(A^+) = 2,002565 \quad g_{iso}(A^-) = 2,002709 \quad g_{iso}(A^T) = 2,0028$$

La valeur expérimentale trouvée pour l'état triplet est un peu plus grande que prévue, ce que l'on pourrait peut être expliquer en remarquant que la fonction d'onde correcte comprend des contributions de configurations excitées dont l'énergie est plus proche de celle des états $\sigma \pi^*$ perturbateurs.

3. STRUCTURE HYPERFINE

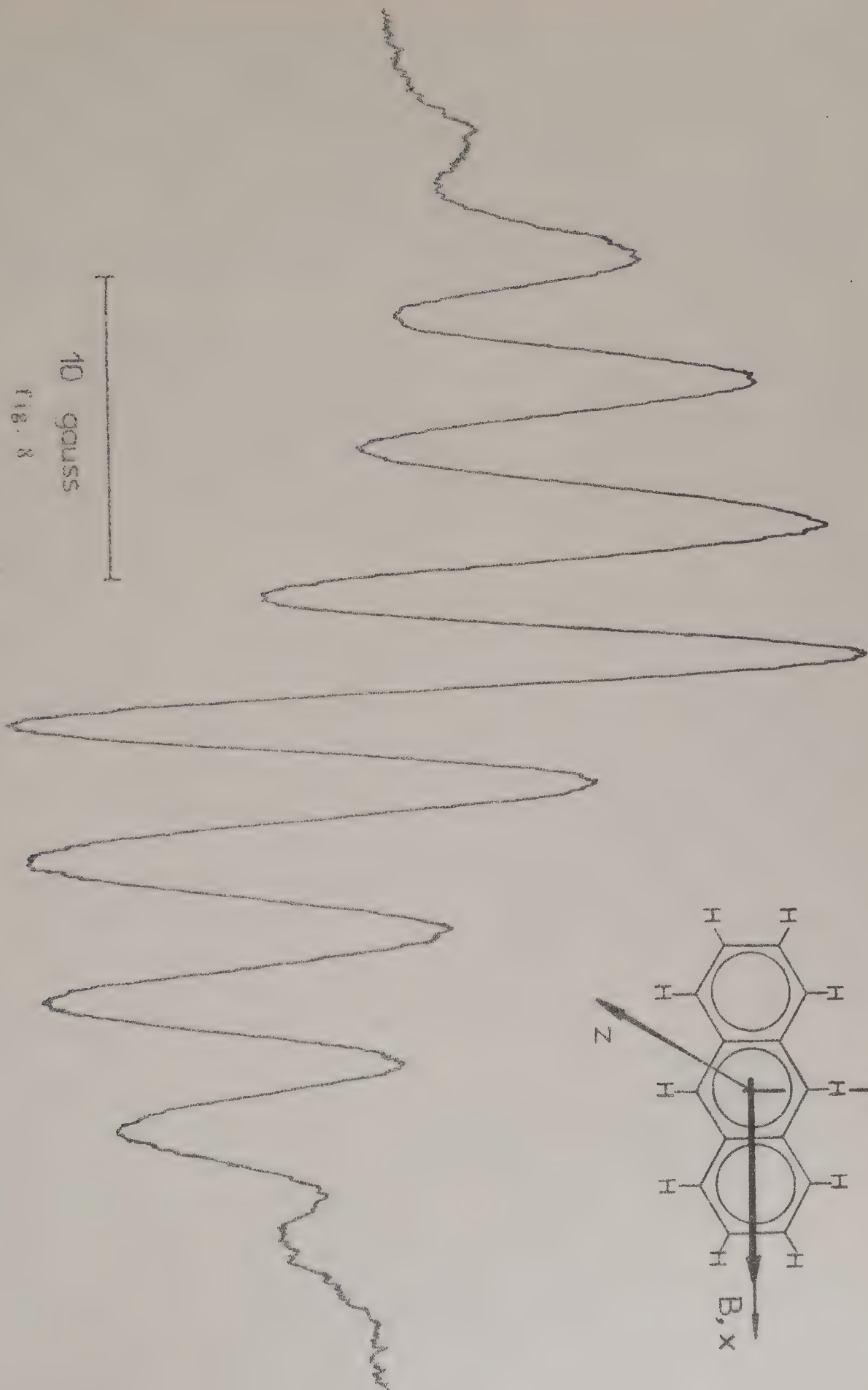
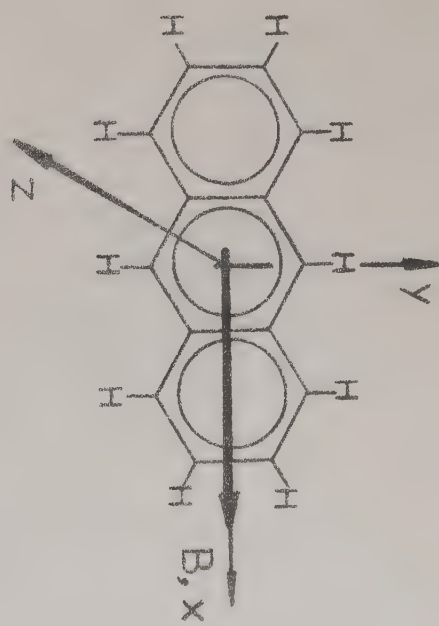
a) Résultats expérimentaux -

Lorsque le champ statique est appliqué le long des directions moléculaires x ou z, les transitions correspondantes sont décomposées en plusieurs raies de structure hyperfine. On peut voir, sur la figure 8, la raie x en champ faible de l'anthracène normal (AH_{10}). Les différentes formes de raies observées sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau IV - Structure hyperfine du spectre de l'anthracène. Les écarts et les largeurs de raie pic à pic sont donnés en gauss.

Direction		AH_{10}	AH_2
X	Intensités relatives	1:4:8:12:14:12:8:4:1	1:2:1
	Ecart hyperfin	4,0	8,7
	Largeur d'une composante	1,8	6,0
Y	Largeur de la raie unique	8,0	7,0
Z	Intensités relatives		1:2:1
	Ecart hyperfin	raie non résolue	6,0
	Largeur d'une composante	13,2 (raie unique)	4,5

Dans certains cas, les raies sont assez larges; bien que cet effet n'ait pu être complètement élucidé nous pensons qu'il est dû à de petites fluctuations d'orientation des molécules d'anthracène autour de leurs positions moyennes dans la matrice.



10 gauss

Fig. 8

La précision des mesures d'écart hyperfins est très bonne ; comme on peut le voir sur le tableau IV, lorsqu'une structure est visible, la distance entre composantes est supérieure à leur largeur. En comparant le spectre expérimental avec des spectres calculés (tels ceux rassemblés par Lebedev et coll.), on peut estimer facilement les couplages hyperfins à deux dixièmes de gauss près. Le cas le plus difficile se rencontre pour $B_0 // O_x$, parce que pour cette orientation, les raies correspondant aux deux molécules de la maille se superposent. La précision est alors moins bonne.

b) Choix des paramètres -

Avant de pouvoir interpréter les résultats obtenus, il faut se fixer les paramètres qui décrivent phénoménologiquement l'interaction entre les moments nucléaires et le moment magnétique réparti dans le nuage électronique. Dans ce paragraphe, nous supposons, en première approximation, que l'on peut décomposer cette interaction en une somme de contributions dues à chacun des fragments $\gg C-H$ de la molécule.

Les deux contributions à l'interaction hyperfine (interaction dipolaire entre spins électronique et nucléaire et interaction de contact, scalaire) sont calculables à partir des premiers principes (McConnell et Strathdee 1959, Hall et Amos 1964), mais il est préférable d'utiliser une méthode semi-empirique. McConnell et coll. (1960) ont étudié le radical $HC(COOH)_2$ formé par irradiation d'un monocristal d'acide malonique ; on a là un système plan, prototype de fragment C-H. On trouve que les directions principales du tenseur hyperfin sont : (a) la direction C-H ; (b) la normale au plan moléculaire (c'est le plan qui contient les trois atomes de carbone) ; (c) la direction perpendiculaire aux deux précédentes. Selon ces trois axes, les valeurs expérimentales des couplages sont : (a) -29 ; (b) -61 ; (c) -91, exprimés en MHz. Ces valeurs ne peuvent pas être utilisées directement, parce que l'électron impair n'est pas totalement localisé dans l'orbitale 2p du carbone central. Karplus et Fraenkel (1961) ont évalué à 0,892 la densité de spin dans cette orbitale. Pour une densité de spin unité, le couplage est donc plus fort que les valeurs données par McConnell, dans le rapport $1/0,892$. Compte tenu de cette correction les composantes du tenseur hyperfin d'un fragment $\gg C-H$ isolé portant une densité de spin unité sont, exprimées maintenant en gauss :

$$A = -12,0 \text{ (parallèle à C-H)}$$

$$B = -24,6 \text{ (normale au plan)}$$

$$C = -37,0 \text{ (normale à A et B)}$$

La partie isotrope de ce tenseur vaut $-24,5$ gauss ; c'est la constante de polarisation σ_{CH} introduite par McConnell (1956) et notée Q_{CH}^{H} . Si l'on retranche à A, B et C cette dernière quantité, on obtient la partie purement dipolaire du tenseur de couplage : $A^{\text{d}}=12,5$; $B^{\text{d}}=0$; $C^{\text{d}}=-12,5$ dont la trace est nulle.

L'étude du naphthalène à l'état triplet (Hirota et coll. 1964) montre que ce choix des composantes du tenseur $\underline{T}$ permet d'interpréter très bien la shf d'une molécule conjuguée cyclique. Des valeurs très semblables ont été utilisées lors de l'analyse des spectres de certains hétérocycles (Vincent 1963, 1965, Lhoste et coll. 1968) et d'autres hydrocarbures aromatiques (Brandon et coll. 1965, de Groot et coll. 1969 a,b). D'autre part, notre valeur de la constante d'interaction σ_{CH} est très voisine des valeurs employées par de nombreux auteurs pour analyser les spectres de radicaux libres en solution (en particulier, voir Bolton et Fraenkel 1964). Notons enfin qu'il y a très bon accord entre les constantes de couplage purement dipolaires déterminées empiriquement et celles qui résultent du calcul (McConnell et Strathdee 1959).

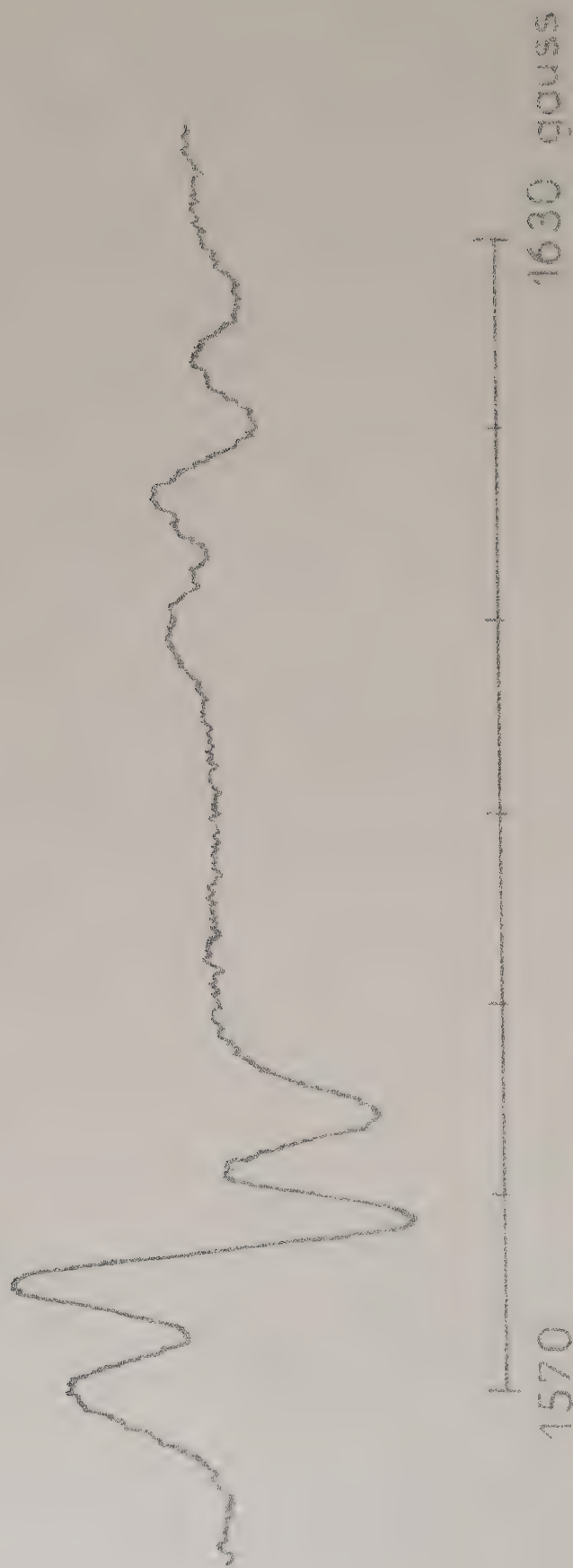
c) Interprétation des résultats -

Utilisant le modèle de couplage électron-noyau dans un fragment $\gg \text{C-H}$ décrit au paragraphe précédent, nous pouvons maintenant interpréter les structures observées. Le cas le plus simple est celui de AH_2 ; on voit, en x et en z une structure avec intensités relatives 1:2:1 que nous attribuons à l'interaction avec les deux protons équivalents situés en méso. Ici, les axes du tenseur hyperfin coïncident avec les axes moléculaires ; la densité de spin sur les sommets méso est donc : $|\rho_{\text{m}}| = a_{\text{m}}^{\text{x}}/T_{\text{x}} = a_{\text{m}}^{\text{z}}/T_{\text{z}}$, si l'on désigne par a_{m}^{u} l'écart observé dans la direction u, et attribué aux protons méso ; T_{u} est la composante diagonale de $\underline{T}$ dans la direction u et on a $T_{\text{x}} = C$ et $T_{\text{z}} = B$. Nous n'observons que les composantes "permises" de la structure hyperfine, si bien que nous ne pouvons pas déterminer le signe de ρ_{m} . La grande valeur absolue de ρ rend invraisemblable un signe négatif ; de plus, toutes les méthodes de calcul donnent un signe positif. Nous supposons donc $\rho_{\text{m}} > 0$. On trouve $\rho_{\text{m}} \approx 0,23$; ce n'est qu'après avoir introduit les corrections dues aux densités de spins éloignées (§ 3.d) que nous pourrions donner une valeur précise de ρ_{m} et la discuter.

L'anthracène normal présente, dans la direction x, un spectre complexe à 9 composantes. On sait déjà que la raie possède une structure 1:2:1 à cause de l'interaction avec les protons méso. Chacune de ces raies est ensuite décomposée

(b)

(a)



Anthracene-h₂

fig. 9

en 4 autres d'intensités relatives 1:4:6:4:1, ce qui prouve une interaction avec 4 protons équivalents. Il se trouve que la deuxième constante de couplage est presque égale à la moitié de la première ; si cette coïncidence était parfaite, on observerait un spectre à 9 raies élémentaires avec pour rapports d'intensités 1:4:8:12:14:12:8:4:1 et c'est presque ce que l'on observe. Pour déterminer avec précision la deuxième constante de couplage, nous avons simulé des spectres obtenus par addition de raies élémentaires qui sont des dérivées de gaussiennes. On utilise pour cela un programme écrit par Fritsch (1965). Le spectre calculé est dessiné par un traceur de courbes. Le meilleur accord visuel avec le spectre expérimental est obtenu pour le jeu de constantes suivant : $a_1^x = 8,7$ (2 protons), $a_2^x = 4,1$ (4 protons), $a_3^x = 0,8$ (4 protons), la largeur pic à pic des raies élémentaires étant de 1,2 G. Il faut attribuer la constante de couplage de 4,1 gauss à l'un des groupes de protons équivalents de la molécule α ou β . Supposons que cette structure soit due aux protons β ; on a donc $a_\beta^x = 4,1$ G. Comme les axes principaux du tenseur hyperfin d'un proton β font un angle de 30° avec les axes moléculaires, on doit avoir aussi en négligeant, dans ce calcul approché, l'effet Zeeman nucléaire, $a_\beta^x = \rho_\beta \sqrt{3A^2/4 + C^2/4}$ soit $\rho_\beta \approx 0,2$. On en déduit que ces mêmes protons devraient créer, dans la direction y, une structure analogue avec un écart de $a_\beta^y = \rho_\beta \sqrt{A^2/4 + 3C^2/4} \approx 6,3$ G. Une telle structure serait aisément observée ; comme on ne voit qu'une raie unique de largeur 8G, nous sommes conduits à rejeter l'hypothèse faite. Nous attribuons donc aux protons α le couplage observé de 4,1 G. On vérifie que l'écart correspondant dans la direction y est de 1,3 G, ce qui est inobservable étant donné les largeurs de raies élémentaires, mais compatible avec la largeur de la raie non résolue observée. On a donc $\rho_\alpha \approx 0,11$.

En comparant des spectres calculés aux spectres expérimentaux, on peut estimer que le couplage en x avec les protons β est inférieur au gauss, donc que $\rho_\beta \leq 0,04$. En tenant compte de la condition de normalisation, on trouve que $\rho_\gamma \approx 0,02$. Nous considérons ces valeurs des densités de spins comme des premières approximations qu'il faut améliorer en tenant compte de l'interaction des noyaux avec les densités de spins éloignées. C'est ce que nous ferons dans le paragraphe suivant.

La figure 9 montre un exemple de structure hyperfine observée dans la région $\Delta m_s = 2$ pour la molécule AH_2 . Elle s'interprète facilement lorsque l'on connaît l'orientation du champ par rapport aux axes moléculaires, qui est ici :

$\theta = 60^\circ$, $\varphi = 45^\circ$ pour la raie (a) et $\theta = 20^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ pour la raie (b) . Les valeurs mesurées des écarts hyperfins sont respectivement de 7,0 et 6,4 gauss , alors que l'on s'attend, d'après ce que l'on observe dans les directions principales à des distances de 6,6 et 6,3 gauss. L'accord entre valeurs mesurées et calculées est très satisfaisant si l'on tient compte d'une incertitude de quelques degrés sur θ et φ . Comme on peut le voir en comparant les raies (a) et (b), l'intensité du signal diminue lorsque l'on se rapproche d'une orientation canonique ; elle serait nulle pour $\theta = 0^\circ$ ($B_0 // z$). Avec le montage à polarisation perpendiculaire que nous utilisons, il est donc malcommode d'étudier la structure hyperfine dans la région $\Delta m_s = 2$ aussi n'avons nous pas utilisé ces transitions. Il n'en est pas de même, comme nous le verrons au chapitre 5, lorsqu'il s'agit de solutions amorphes. Il serait également possible d'utiliser une cavité à polarisation parallèle .

d) Corrections -

Jusqu'à présent, nous avons admis que le proton H_i ne "voyait" que le moment magnétique réparti dans l'orbitale $2p\pi$ portée par le carbone C_i . Bien que l'interaction dipolaire décroisse en $1/r^3$, le couplage avec les densités de spins portées par les centres C_j distants de plusieurs liaisons peut contribuer notablement à l'interaction hyperfine du noyau H_i si la densité de spin en C_i est faible ; c'est en particulier le cas pour les protons β . Il existe plusieurs méthodes pour tenir compte de ces couplages lointains. Suivant Hirota et coll.(1964) on peut calculer classiquement le champ produit à l'emplacement du noyau H_i par un ou plusieurs dipôles ponctuels équivalents à la densité de spin répartie dans l'orbitale $2p\pi$ centrée sur C_j . Ces champs s'ajoutent vectoriellement et leur résultante vient s'ajouter aux écarts hyperfins (exprimés en gauss) calculés pour le fragment C_i-H_i seul . Dans la méthode proposée par de Groot et coll. (1969 a), on évalue le tenseur d'interaction dipolaire C_j-H_i et on fait la somme de ces diverses contributions. Le hamiltonien d'interaction du noyau i est donc la somme d'un terme principal (proportionnel à ρ_i) et d'un terme plus petit (qui dépend de tous les ρ_j , $i \neq j$) . On peut alors diagonaliser approximativement l'interaction, en considérant le couplage avec les ρ_j comme une perturbation du terme en ρ_i . Enfin, on peut (Ponte Gonçalves, 1968) écrire le hamiltonien hyperfin exact, en déduire les valeurs des couplages et ajuster, par une méthode de moindres carrés, les densités de spin (ρ_i et ρ_j) pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Etant donné la faiblesse des corrections mises en jeu, nous avons utilisé la méthode de de Groot pour les centres proches (distances C_i-H_i inférieures à

2,4 Å) et l'approximation des dipôles ponctuels pour les centres plus éloignés. Les calculs sont détaillés à l'appendice C. Seules sont nettement modifiées les valeurs de ρ_β . On constate que le couplage hyperfin des noyaux β se fait presque pour moitié par l'intermédiaire des densités de spin en α . De cette nouvelle valeur de ρ_β , résulte une valeur corrigée de ρ_γ .

Les densités de spin ainsi corrigées sont consignées dans le tableau suivant. Pour faciliter la discussion, nous avons également indiqué certains résultats dus à Bolton et Fraenkel (1964) concernant les radicaux libres anion et cation de l'anthracène.

Tableau V - Structures hyperfines des radicaux libres et du triplet de l'anthracène. Densités de spin.

Positions	méso(9,10)	$\alpha(1,4,5,8)$	$\beta(2,3,6,7)$	$\gamma(11,12,13,14)$
Splitting observé, A^+	-6,53	-3,06	-1,38	-
Splitting observé, A^-	-5,34	-2,74	-1,51	-
"Meilleure" densité de spin des radicaux	0,220	0,107	0,054	-0,021
Densité de spin, A^T	0,240	0,120	0,055	-0,045

e) Discussion -

La valeur de ρ_m est la moyenne des valeurs déduites de l'analyse des raies x et z, que nous avons trouvées respectivement égales à 0,245 et 0,235. Ce petit écart, qui subsiste déduction faite des effets des densités de spins éloignées, montre que le tenseur hyperfin d'un fragment C-H en position méso n'est pas tout à fait identique à celui qui a servi pour le naphthalène. Etant donné la sensibilité des constantes de couplage à la géométrie du fragment considéré, on ne doit pas s'étonner d'une variation de 4%. A la différence de l'étude menée sur le naphthalène, on ne dispose pas d'assez de données expérimentales pour déterminer indépendamment la densité de spin et les constantes de couplage, aussi sommes nous obligés de recourir à l'approximation indiquée plus haut.

On peut voir sur le tableau V que les densités de spin, sur tous les sommets de la molécule, sont semblables, pour le triplet et les doublets.

Nous commencerons par discuter ces résultats dans le cadre d'une théorie à électrons indépendants (Hückel). Soient Ψ_m et Ψ_j respectivement la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante de la molécule à l'état normal. Dans le cation radical, Ψ_m ne contient qu'un électron, tandis que pour l'anion, c'est Ψ_j qui contient l'électron impair ; ces deux orbitales reçoivent les deux électrons optiques de la première configuration excitée ($m \rightarrow j$) d'où est issu le triplet que nous étudions. Si on écrit Ψ_m et Ψ_j sous forme d'un développement sur une base de fonctions atomiques χ_r , on a $\Psi_m = \sum_r c_{mr} \chi_r$ et $\Psi_j = \sum_r c_{jr} \chi_r$; les densités de spins du cation, de l'anion et du triplet sont donc :

$$\rho_r^+ = |c_{mr}|^2, \quad \rho_r^- = |c_{jr}|^2, \quad \rho_r^T = |c_{mr}|^2 + |c_{jr}|^2$$

D'autre part, on sait que pour un hydrocarbure alternant comme l'anthracène, $|c_{mr}| = |c_{jr}|$ d'après le théorème d'appariement (Salem p.66). Les densités de spins pour les trois espèces sont donc proportionnelles. Si, comme c'est l'habitude, on normalise à l'unité les fonctions d'onde moléculaires et si l'on néglige le recouvrement entre orbitales atomiques, on trouve $\rho_r^+ = \rho_r^- = \rho_r^T$

Si l'on se reporte au tableau V, on voit que les structures hyperfines du cation et de l'anion, bien que semblables, sont un peu différentes. A cela, on peut trouver deux catégories principales d'explications : ou bien le "pairing theorem" n'est pas vrai en toute rigueur, ou bien les paramètres d'interaction σ, π sont différents pour les cations et les anions. Le théorème d'appariement peut être démontré sous des hypothèses assez générales (la principale étant l'hypothèse du recouvrement différentiel nul) (MacLachlan 1959) ; en outre, sa validité est étayée par bien d'autres preuves expérimentales (en particulier par l'identité presque parfaite entre les spectres optiques de l'anion et du cation dérivés de la même molécule et par l'analyse des spectres d'absorption triplet-triplet). Après avoir analysé en détail la structure hyperfine due aux protons et au carbone 13 dans les radicaux de l'anthracène, Bolton et Fraenkel concluent que c'est la valeur de Q_{CH}^H qui varie avec la charge de l'espèce considérée. Colpa et Bolton (1963) avaient déjà proposé des relations théoriques reliant la charge π et la densité de spin portées par le carbone C_i à l'écart hyperfin produit par le proton H_i . Plus simplement, Bolton et Fraenkel définissent un écart hyperfin moyen $\bar{a}_r$ pour le proton H_i et le relie à la densité de spin ρ_i à l'aide d'un Q_{CH}^H moyen de -27 gauss : ce sont les densités de spin ainsi calculées qui figurent dans le tableau V.

Un calcul plus rigoureux des densités de spin d'un état triplet doit faire appel à un formalisme auto-cohérent. Comme nous voulons comparer les résultats concernant l'état triplet à ceux qui concernent les radicaux libres, il nous sera commode de bâtir les fonctions d'onde moléculaires à partir d'un jeu d'orbitales moléculaires commun aux trois espèces : nous choisissons les orbitales auto-cohérentes de l'état normal. Nous allons suivre la méthode de McLachlan (1962) qui fait appel au formalisme de Hartree-Fock sans contrainte de spin (Berthier 1954, 1955, Pople et Nesbet 1954, Löwdin 1955). Les approximations d'ordre zéro aux fonctions d'onde du triplet A^T et des radicaux libres A^+ et A^- s'écrivent sous forme de déterminants de Slater construits sur les orbitales moléculaires du fondamental, les ψ_i :

$$\Psi(A^+) = |\psi_{i,\alpha} \psi_{i,\beta} \dots \psi_{m,\alpha}| \quad \Psi(A^-) = |\psi_{i,\alpha} \psi_{i,\beta} \dots \psi_{m,\alpha} \psi_{m,\beta} \psi_{j,\alpha}|$$

$$\Psi(A^T) = |\psi_{i,\alpha} \psi_{i,\beta} \dots \psi_{m,\alpha} \psi_{j,\alpha}|$$

Ces fonctions peuvent être améliorées si l'on tient compte de ce que les électrons de spin α voient un champ d'échange créé par le ou les électrons non appariés (que nous supposons, pour fixer les idées, avoir un spin α , ce qui revient à considérer l'état de S_z maximal), champ auquel ne sont pas sensibles les électrons de spin β . En considérant le champ d'échange comme une perturbation, McLachlan trouve les corrections du premier ordre aux ψ_i et en déduit les densités de spin correspondantes, à l'état triplet :

$$\rho^{(T)} = \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)}$$

$$\rho^{(1)} = |\psi_j|^2 - 2 \sum_k' \frac{\langle k | K_m | j \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_j} \psi_k \psi_j \quad \rho^{(2)} = |\psi_m|^2 - \sum_k' \frac{\langle k | K_j | m \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_m} \psi_k \psi_m$$

$$\rho^{(3)} = 2 \sum_{i,k \neq i} \frac{\langle k | J_m + J_j | i \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_i} \psi_k \psi_i$$

où K_m , J_m et K_j , J_j sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange dus à la présence d'un électron dans les orbitales ψ_m et ψ_j .

Les trois composantes de ρ^T s'interprètent de la façon suivante : $\rho^{(1)}$ (resp. $\rho^{(2)}$) est la contribution de l'orbitale de l'électron (resp. du trou) un

peu déformée sous l'influence du champ coulombien créé par le trou (resp. l'électron). $\rho^{(3)}$ représente la polarisation de spin des couches complètes sous l'effet des électrons non appariés. Ce terme est à l'origine des densités de spins négatives, qui peuvent apparaître là où $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ sont nuls. MacLachlan n'ayant pas calculé explicitement les densités de spin de l'anthracène, nous ne pouvons pas comparer directement cette théorie à l'expérience. Un calcul relatif à l'anthracène a été fait par Amos (1962), par la même méthode "Unrestricted Hartree Fock", mais directement, sans avoir recours à un traitement de perturbation ; les résultats sont donnés dans le tableau VI. La méthode de MacLachlan permet par contre de comparer facilement le triplet aux doublets. Avec la normalisation que nous avons choisie, la contribution $^{(3)}$ (polarisation des couches complètes), est la même pour A^T , A^+ et A^- . Dans ce formalisme, l'état excité se distingue des doublets par les termes de perturbation de $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$, qui n'existent pas pour les radicaux libres. On s'attend à ce que l'interaction coulombienne électron-trou soit petite pour une molécule assez grande et l'expérience semble confirmer cette hypothèse.

Un autre effet peut encore modifier la fonction d'onde du triplet relativement à celles des doublets. On doit tenir compte, outre les configurations monoexcitées considérées précédemment, de certaines configurations diexcitées dont Pariser (1956) avait montré l'importance. Pour l'anthracène, on peut penser que cet effet sera faible, pour deux raisons : d'une part, la molécule étant très symétrique, peu de configurations excitées peuvent se mélanger effectivement au triplet le plus bas et d'autre part, les triplets excités ont des énergies assez nettement supérieures à celle de T_1 ; le poids de ces configurations dans la fonction d'onde de l'état considéré sera donc faible. La coïncidence observée entre triplet et radicaux libres est en accord avec ces considérations.

Nous avons enfin essayé de calculer directement les densités de spin du triplet de l'anthracène à partir de fonctions d'onde auto-cohérentes pour cet état. Une fonction d'onde a été publiée récemment (Goodman et Hoyland 1963), une autre nous a aimablement été communiquée par Monsieur le Professeur Van der Waals. Cette dernière expression avait conduit à des valeurs très satisfaisantes des énergies en champ nul (Van der Waals et ter Maten 1964). Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau VI.

Tableau VI - Densités de spin dans le premier état triplet de l'anthracène.
Valeurs expérimentales et théoriques.

	ρ_m	ρ_α	ρ_β	ρ_γ	ρ_α/ρ_β	ρ_m/ρ_α	
1	0,240	0,120	0,055	-0,045	2,2	2	Résultat expérimental
2	0,193	0,097	0,048	0,008	2	2	Orbitales de Hückel : une configuration
3	0,324	0,085	0,028	-0,025	3	3,8	UHF (Amos 1962)
4	0,335	0,044	0,020	0,018	2,2	7,6	SCF (Goodman et Hoyland 1963)
5	0,218	0,089	0,042	0,010	2,1	2,5	SCF (Van der Waals et ter Maten 1964)
6	0,199	0,091	0,044	0,013	2,1	2,2	SCF-CI
7	0,212	0,085	0,040	0,026	2,1	2,5	SCF-CI + Polarisation des couches complètes

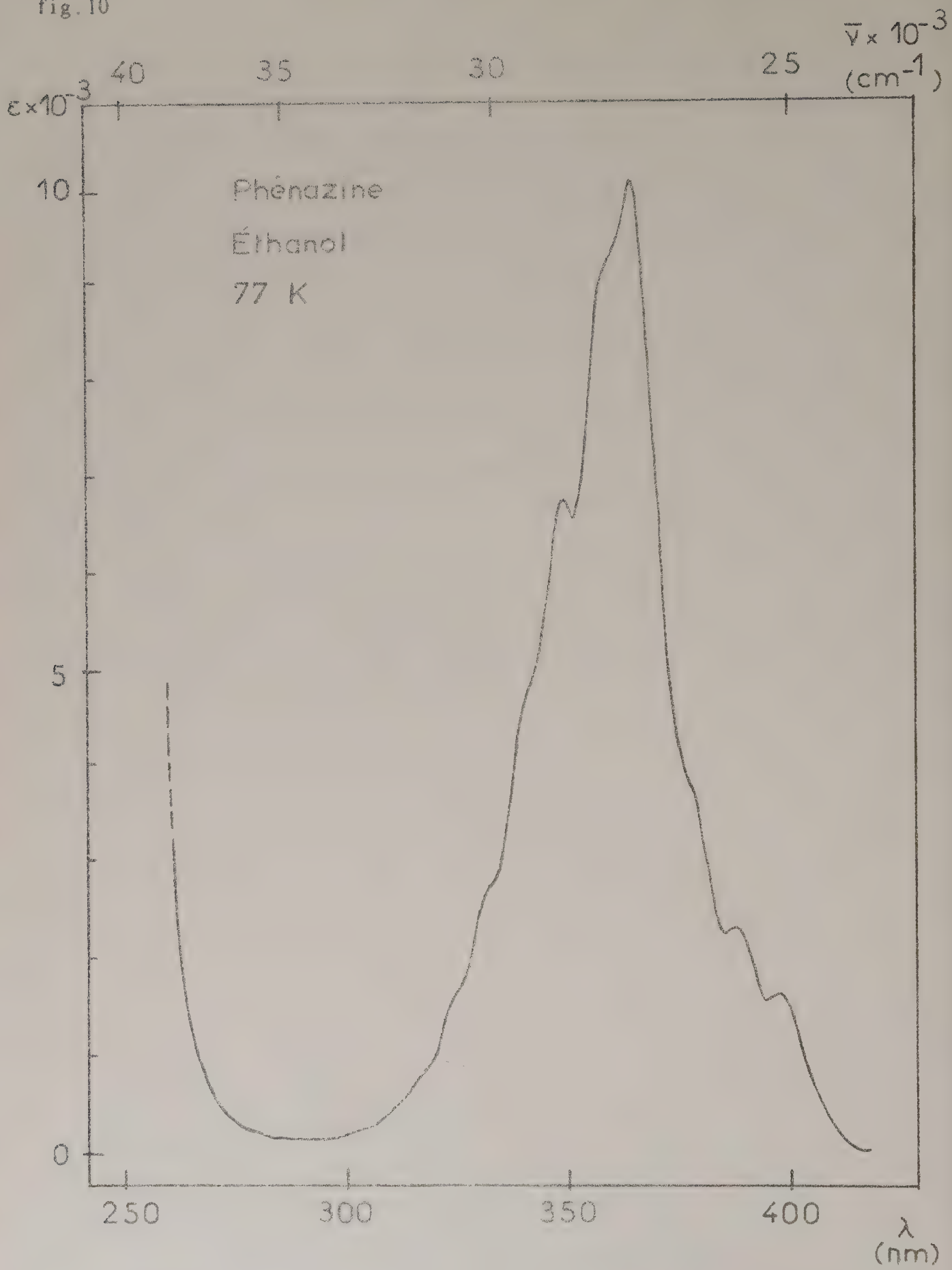
On peut essayer d'améliorer la fonction d'onde autocohérente par la méthode de perturbation de MacLachlan. Les termes correctifs qui figurent dans les expressions de $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ disparaissent, puisque l'on part d'orbitales moléculaires self-consistantes. Il reste $|\Psi_j|^2 + |\Psi_m|^2 + \rho^{(3)}$ à quoi l'on doit ajouter la contribution des configurations biexcitées. Nous avons fait ce calcul en nous servant des valeurs des éléments de matrice évalués par Van der Waals et ter Maten : le résultat figure à la dernière ligne du tableau VI .

L'accord avec l'expérience n'est pas parfait, en particulier pour le calcul sans contrainte de spin (Amos) et le calcul SCF de Goodman et Hoyland ; ces auteurs sont conduits à attribuer une très forte densité de spin aux sommets méso. La fonction d'onde SCF-CI (Van der Waals) reproduit bien les valeurs relatives des densités de spin, mais a, au contraire, tendance à sous-estimer ρ_m . On constate aussi, pour cette fonction d'onde, que la prise en compte de la polarisation de spin des couches pleines ne suffit pas à faire apparaître de densités négatives, dont l'existence est cependant probable.

Nous pensons que de nouveaux efforts devraient être déployés pour prévoir théoriquement les couplages hyperfins dans les molécules à l'état triplet. Cela

nécessiterait deux sortes de recherches. Il faudrait d'une part évaluer la constante d'interaction $\sigma-\pi$ à l'état excité. D'autre part, il faudrait mettre au point une méthode sûre de calcul des densités de spin à l'état excité. La méthode SCF-CI dans l'approximation de Pariser, Parr et Pople, avec interaction de configuration, donne bien les énergies des états excités et même les constantes de structure fine ; elle semble pour le moment encore peu adaptée au calcul des densités de spin. Par contre, la méthode UHF, qui rend très bien compte de la répartition électronique dans les radicaux libres, est très mal adaptée au calcul des propriétés des états excités ; de plus son utilisation rencontre des problèmes non encore résolus concernant les propriétés de spin de la fonction d'onde ainsi obtenue. Les essais de calcul des énergies en champ nul à partir de fonctions d'onde UHF se sont soldés par des échecs (Snyder et Amos 1965). Les deux questions posées, détermination de Q_{CH}^H et calcul des ρ_i peuvent en principe être résolues en même temps par la méthode INDO (Pople et coll. 1968), qui permet de calculer directement la densité de spin dans les orbitales 1s des atomes d'hydrogène ; il ne semble pas qu'elle ait été, jusqu'à présent, employée dans le cas d'états excités. Les problèmes que nous venons d'évoquer se poseront avec plus d'acuité encore au chapitre suivant, où nous considérons un hétérocycle : le nombre de paramètres est alors bien plus grand .

fig. 10



Chapitre IV

L'ETAT TRIPLET LE PLUS BAS DE LA PHENAZINE

1. ETATS ELECTRONIQUES DE LA PHENAZINE ; PEUPLEMENT DU TRIPLET LE PLUS BAS

a) Spectre d'absorption -

Le spectre d'absorption de la phénazine (fig.10) présente une certaine ressemblance avec celui de l'anthracène (fig.7) ; on peut se rendre compte que la position des niveaux d'énergie est presque identique mais que les intensités des diverses bandes sont assez différentes. Ces observations s'expliquent assez simplement si l'on considère la phénazine comme un anthracène perturbé (Murrell p.189). En particulier, la bande intense à 365nm est attribuée à une transition vers un niveau L_b , rendue permise par la substitution des azotes aux fragments CH : la phénazine n'est pas un hydrocarbure alternant. Dans certaines conditions (monocristal, solvant non polaire et forte concentration), on peut observer, (Hochstrasser 1962, Pavlopoulos 1969), vers 400nm, une faible transition, dont les propriétés sont très différentes de celles des bandes principales. Il s'agit d'une transition $n\pi^*$ où un électron non-liant porté par l'un des atomes d'azote est excité dans une orbitale π^* vacante.

b) Rôle des orbitales n -

L'existence de niveaux excités $n\pi^*$ est pour nous très importante ; aussi allons nous examiner plus en détail la nature des orbitales qui interviennent dans ce cas. La description des orbitales non-liantes des molécules hétérocycliques et des états excités où elles sont impliquées n'est pas encore très claire du point de vue théorique, surtout lorsque la molécule en question comporte plusieurs hétéroatomes. Toutefois, il nous suffira, pratiquement, de connaître les propriétés de symétrie de ces états et nous nous contenterons d'une description approchée mais qualitativement correcte. Chaque atome d'azote porte une orbitale, de symétrie σ mais d'énergie élevée, dite orbitale non-liante et notée n (n_9 et n_{10} pour les hétéro-atomes de la phénazine). Dans le cas d'une molécule aromatique, où les angles des liaisons sont pratiquement tous égaux à 120° , on peut considérer l'orbitale atomique n comme un hybride sp^2 pour laquelle l'amplitude de probabilité est maximale dans le plan de la molécule. On peut former, à partir de ces fonctions

atomiques, deux orbitales moléculaires qui respectent la symétrie D_{2h} :
 $n_+ = (1/\sqrt{2})(n_9 + n_{10})$ et $n_- = (1/\sqrt{2})(n_9 - n_{10})$ qui se transforment respectivement comme a_{1g} et b_{2u} . Les premières configurations $n\pi^*$ sont donc formées par excitation d'un électron de n_+ ou de n_- vers les plus basses orbitales π^* vacantes. Certains des niveaux d'énergie possibles sont indiqués figure 11 ; pour établir ce schéma, on a tenu compte des travaux de Kummer et Zimmermann (1967) en ce qui concerne les singulets et de Clarke et Hochstrasser (1967) pour ce qui est du seul état triplet observé (les résultats que nous présentons plus loin confirment, de façon indépendante, les conclusions de Clarke et Hochstrasser) ; certaines symétries peuvent être établies par analogie avec l'anthracène. A cause des répulsions électroniques, négligées jusqu'à présent, les énergies des deux orbitales n_+ et n_- vont être différentes. On sait (Innes et coll. 1967) que l'orbitale n_- est beaucoup plus stable que l'orbitale n_+ ; par conséquent, l'excitation n_- se place à une énergie bien plus élevée que l'excitation $n_+\pi^*$, pour une même orbitale π^* . Dans le cas de la pyrazine, $C_4H_4N_2$, que l'on peut considérer comme une molécule modèle pour la phénazine, Clementi (1968) a montré que les deux orbitales issues des paires libres étaient distantes d'environ 2,5 eV. Bien que le même calcul montre aussi que la description que nous avons adoptée (et qui laisse penser que les orbitales en question sont localisées sur les hétéroatomes) est très grossière, nous conserverons notre modèle simple, mais adopterons le résultat de Clementi relatif aux énergies : les orbitales n_+ et n_- sont nettement distantes. Les transitions dipolaires électriques $A_g \rightarrow {}^1B_{3g}$ sont interdites, si bien que cet état ne jouera pas un grand rôle spectroscopique. Il en est de même pour ${}^3B_{3g}$ dont l'énergie est grande et que $\mathcal{H}_{SO}$ ne peut mélanger qu'à des états "g" : il peut donc se coupler au fondamental mais en apportant une faible contribution.

A cette approximation, on peut faire, sur le peuplement et la désexcitation du triplet inférieur de la phénazine, les remarques suivantes.

c) Transitions d'intercombinaison dans la phénazine -

Pour être reliés de façon efficace par le couplage spin-orbite, deux états de la molécule doivent remplir les conditions suivantes : avoir la même symétrie totale et être de nature orbitale différente : l'un $n\pi^*$ et l'autre $\pi\pi^*$. Le peuplement de l'état triplet le plus bas (T_1) peut donc se faire avec un bon rendement par le processus direct schématisé par :



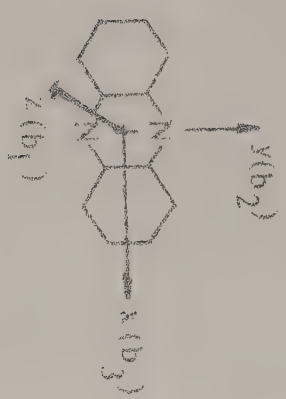
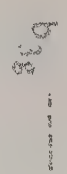
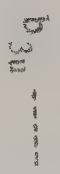
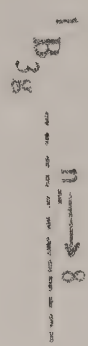
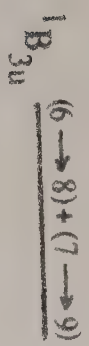
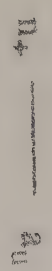


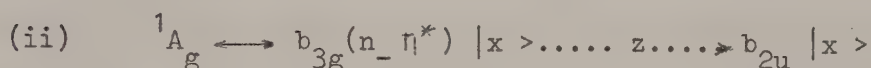
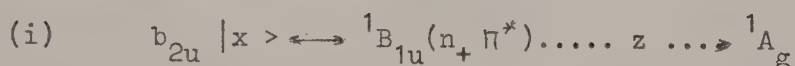
fig. 11



ou par l'une des voix indirectes représentées par :



Il est à prévoir que le taux d'intercombinaison sera élevé et le rendement de fluorescence faible : expérimentalement, on éprouve effectivement les plus grandes difficultés à détecter la fluorescence de la phénazine (Grabowska et coll. 1969). La probabilité de transitions vers l'état normal est aussi très augmentée par rapport à un hydrocarbure. Les mécanismes de couplage singulet-triplet peuvent être les suivants :



Dans le schéma (i), $\mathcal{H}_{SO}$ introduit une petite contribution singulet dans la fonction d'onde du triplet inférieur ; au contraire, dans le mécanisme (ii), c'est le fondamental qui est un peu "contaminé". La polarisation de phosphorescence observée est celle de la transition singulet-singulet ou triplet-triplet correspondante. Elle est perpendiculaire au plan dans les deux cas. Expérimentalement (Pavlopoulos 1969) on trouve qu'une partie du spectre est polarisée "dans le plan" ce que l'on explique en faisant intervenir, au second ordre, des vibrations hors du plan.

La durée de vie de la phénazine triplet est effectivement très courte. Nous avons observé, à 77°K, dans un verre d'éthanol, pour la phénazine (PH₈) : $\tau = 10$ ms et pour la phénazine deutériée (PD₈) : $\tau = 29$ ms, l'incertitude étant inférieure à 2 ms. Comme les énergies des états triplets de l'anthracène et de la phénazine sont très proches (AH₁₀ : $E_T = 14\,850\text{ cm}^{-1}$; PH₈ : $E_T = 15100\text{ cm}^{-1}$) il faut attribuer le raccourcissement des durées de vie au couplage spin-orbite.

Une autre preuve de l'intensité du couplage spin-orbite dans cette molécule est l'apparition d'une absorption $S_0 \rightarrow T_1$ relativement intense ($\epsilon = 0,1$ à $0,3\text{ Ml}^{-1}$). Des expériences de détection optique de la résonance magnétique en champ nul doivent bientôt permettre de préciser les mécanismes de peuplement et de désexcitation du triplet inférieur de la phénazine (van der Waals 1970 a).

2. LA STRUCTURE FINE DU SPECTRE RPE

a) Orientation des molécules dans le cristal hôte -

Nous avons étudié 9 cristaux contenant de la phénazine et 8 contenant l'isomère deutérié. La variation angulaire des champs de résonance a pu être étudiée en détail étant donné l'intensité du signal. Un exemple caractéristique en est donné sur la fig.12 . Lorsque l'angle de taille α vaut 25° , le champ magnétique balaie, lorsque β varie, un plan défini par l'axe z et une direction du plan zx faisant un angle de 15° avec x . Les points représentent les champs de résonance expérimentaux ; la courbe a été calculée, à l'aide du programme de Kottis et Lefebvre, à partir des valeurs expérimentales des constantes de structure fine . Les variations angulaires calculées et observées coïncident si on admet que la molécule de phénazine se substitue à une molécule de diphényle, les axes longs de l'impureté et de l'hôte étant parallèles. Comme dans le cas de l'anthracène, l'angle dièdre entre les deux molécules de la cellule unité est un peu plus fermé que pour le diphényle seul : il vaut 50° .

b) Energies en champ nul -

Des valeurs stationnaires des champs de résonance, on déduit les paramètres du hamiltonien de spin, comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent. Ces valeurs sont consignées dans le tableau suivant (Tableau VII), en même temps que les "zero field splittings" déduits du spectre donné par un verre rigide d'éthanol (la courte durée de vie de la phénazine rend, dans ce cas, très commode la méthode de double modulation exposée au chapitre II ; le spectre correspondant constitue la figure 16 .

On voit que les énergies en champ nul sont peu différentes de ce que l'on trouve pour l'anthracène, ce qui montre que le remplacement de deux groupes C-H par des azotes isoélectroniques perturbe peu la répartition électronique d'ensemble à l'état excité. Le signe de Z est expérimentalement indéterminé, mais on pense qu'il est négatif puisque le nuage électronique est en forme d'ellipsoïde aplati, et nous le supposons tel. L'analogie avec l'anthracène et la comparaison avec les résultats du calcul démontrent encore que l'état triplet le plus bas de la phénazine est de symétrie d'espace B_{2u} ; cette conclusion sera confirmée par l'étude de la structure hyperfine .

fig. 12

phénazine - d₈

$\alpha = 25^\circ$

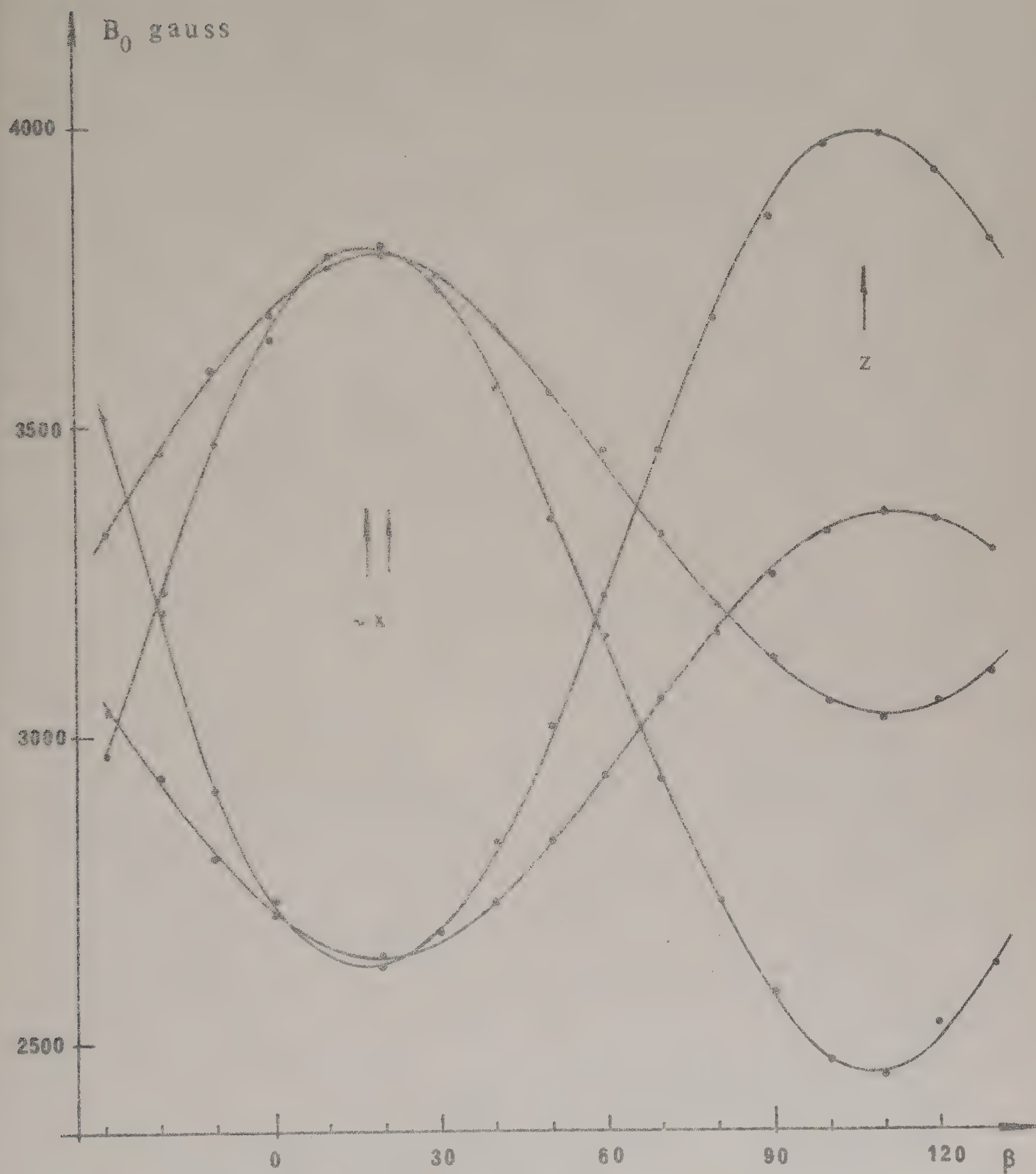


Tableau VII - Valeurs expérimentales des constantes de structure fine de la phénazine à l'état triplet. Les énergies sont exprimées en cm^{-1} et les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur le dernier chiffre donné .

	cristal mixte	éthanol
X	0,0358(1)	0,0349(10)
Y	0,0135(3)	0,0140(10)
Z	-0,0496(1)	-0,0493(10)
D= $-3Z/2$	0,0744(1)	0,0740(10)
E= $-(X-Y)/2$	-0,0110(3)	-0,0105(10)
g_x	2,0054(4)	-
g_y	2,0033(3)	-
g_z	2,0015(5)	-

c) Le tenseur $\underline{g}$ -

L'examen du tableau VII fait toutefois apparaître une différence significative avec l'anthracène : le tenseur $\underline{g}$ est assez anisotrope, et en particulier g_x est sensiblement plus grand que g_0 . Cette déviation par rapport à l'électron libre s'interprète facilement dans le cadre des théories de Glarum (1963) et de Stone (1963, 1964) . On sait que $\underline{g}$ s'écarte de la forme isotrope où les trois composantes sont égales à g_0 parce que le couplage spin-orbite mélange, au second ordre, des triplets excités à la fonction d'onde de l'état que nous étudions. Les contributions correspondantes ne deviennent appréciables que lorsque l'un des niveaux en cause est du type $n\pi^*$. Faisons l'hypothèse que les états impliqués sont bien décrits au moyen d'une seule configuration. La fonction d'onde du triplet le plus bas peut alors se représenter au moyen du déterminant de Slater :

$|T_1\rangle = | \dots \psi_m \alpha n_+ \alpha n_+ \beta \psi_j \alpha |$ pour la composante $S_z = 1$; l'état perturbateur le plus proche est le triplet n_+ : $|T_2\rangle = | \dots \psi_m \alpha \psi_m \beta n_+ \alpha \psi_j \alpha |$ en conservant la description simplifiée des doublets libres de l'azote du § 1 . On voit que l'on passe de $|T_1\rangle$ à $|T_2\rangle$ en déplaçant un électron de l'orbitale pleine n_+ à l'orbitale ψ_m . Une telle excitation est appelée ($a \rightarrow b$) par Glarum qui montre, d'une façon très générale que sa contribution à $g_{\alpha\alpha}$ est positive . Pour trouver l'ordre de grandeur de Δg , il est plus commode d'employer le formalisme de Stone. Dans le développement de perturbation qui donne le hamiltonien de spin, nous ne retenons que la contribution principale, qui provient du mélange de l'état

triplet inférieur $T_1(n\pi^*)$ avec l'état le plus proche $T_2(n\pi^*)$:

$$g^{\alpha\alpha} \simeq 2 + \frac{1}{\Delta E} \sum_k \langle \psi_m | l_m^\alpha | m_+ \rangle \langle m_+ | \sum_k (r_k) l_k^\alpha | \psi_m \rangle$$

où l'indice k ne prend que les valeurs 9 et 10, puisque les seuls éléments de matrice importants sont dus à la présence des atomes d'azote sur ces positions.

En tenant compte de la forme des orbitales n_+ d'une part :

$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(\chi_{2s} + \sqrt{2} \chi_{2py})_9 + (\chi_{2s} - \sqrt{2} \chi_{2py})_{10} \right]$$

et ψ_m d'autre part :

$$\psi_m = \sum_r c_{mr} \chi_r$$

et de la symétrie de ψ_m qui s'exprime par la relation $c_{m9} = -c_{m10}$ il vient :

$$\Delta g_x = \frac{\bar{Z}_N}{\Delta E} \left| \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{m9} - c_{m10}) \right|^2 = \frac{4}{3} \frac{\bar{Z}_N}{\Delta E} |c_{m9}|^2$$

ΔE est l'énergie qui sépare T_1 de T_2 et $\bar{Z}_N$ la constante de couplage spin-orbite pour une orbitale 2p de l'azote. Pour comparer ce résultat à l'expérience, il faut évaluer c_{m9} ; si l'on admet que le théorème d'appariement est encore à peu près vérifié, la densité de spin sur l'azote est donnée en première approximation par $\rho_N \simeq |c_{m9}|^2 + |c_{j9}|^2 \simeq 2 |c_{m9}|^2$. On trouve ainsi la relation :

$$\Delta g_x = \frac{2}{3} \frac{\bar{Z}_N}{\Delta E} \rho_N$$

qui a déjà été utilisée par Vincent et Maki (1965). La quantité ΔE différence d'énergie entre $T_1(n\pi^*)$ et $T_2(n\pi^*)$ a été estimée spectroscopiquement (Hochstrasser et Marzzacco 1968) à 5500 cm^{-1} . Plutôt que d'utiliser directement Δg_x pour calculer ρ_N , il semble plus rigoureux de partir de $g_x - g_y$: on peut espérer que certains termes négligés dans le développement de Δg_x et communs à g_x et g_y se compenseront. Il vient alors $\rho_N \simeq 0,25$ si l'on choisit $\bar{Z}_N = 65 \text{ cm}^{-1}$ (Condon et Shortley p.199). Cette valeur de ρ_N est très proche de la valeur trouvée au chapitre précédent pour la densité de spin sur la position analogue de l'anthracène ; nous allons voir qu'elle est également en bon accord avec la détermination directe à partir de la structure hyperfine.

La composante g_z est assez nettement inférieure à g_0 . Un résultat analogue a été observé pour la phénothiazine (Lhoste et coll. 1968), la quinoline et la quinoxaline (Vincent et Maki 1965). Nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer cet écart de manière tout à fait satisfaisante.

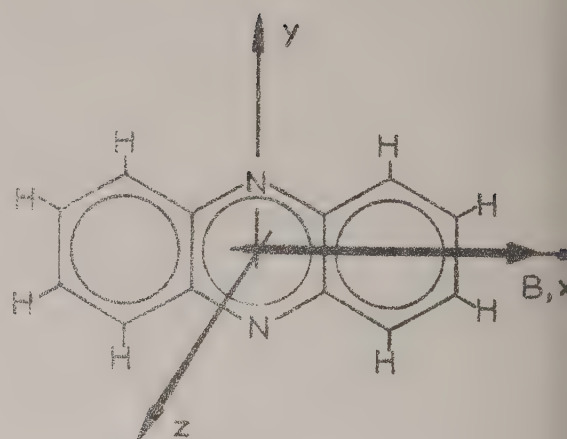
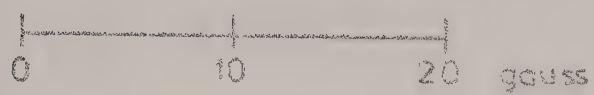


fig. 13

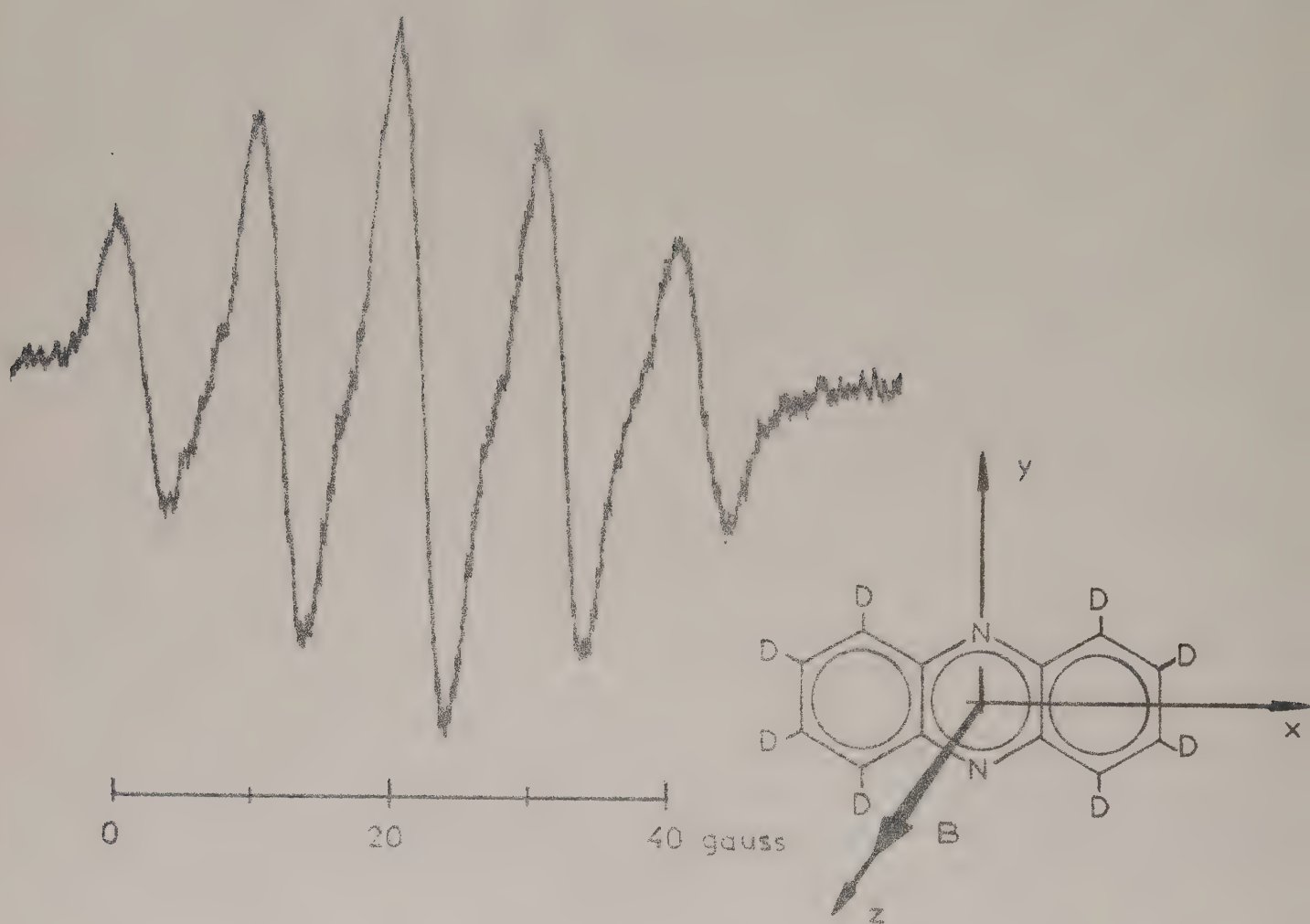


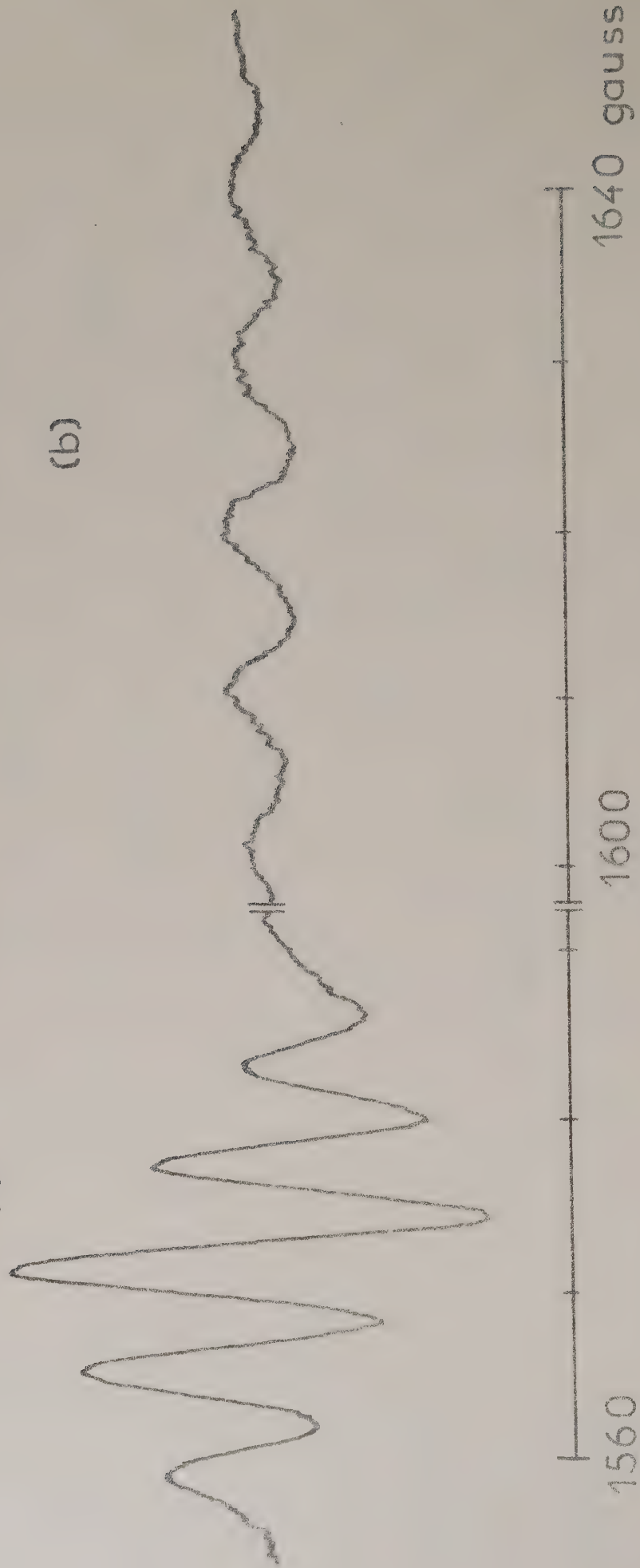
fig 14

fig. 15

Phenazine-dg

(a)

(b)



3. STRUCTURE HYPERFINE

a) Résultats expérimentaux -

Lorsque le champ directeur est appliqué le long de l'une des directions canoniques, la structure hyperfine peut être résolue dans certains cas. Les figures 13,14 montrent deux exemples de shf résolue dans le spectre $\Delta m_s = 1$. Dans la région $\Delta m_s = 2$, la shf est encore visible en dehors d'une orientation canonique, comme on peut le voir sur la figure 15 ; la raie (a) correspond aux molécules pour lesquelles $\theta = 60^\circ$, $\phi = 45^\circ$ tandis que la raie (b) est attribuée aux molécules pour lesquelles $\theta = 20^\circ$, $\phi = 0^\circ$. L'ensemble des formes de raies observées pour les deux isomères de la phénazine (protoné : PH_8 et deutérié : PD_8) est rassemblé sur le tableau VIII. Le choix des paramètres qui permettent l'interprétation de ces résultats est expliqué dans le paragraphe suivant.

Tableau VIII - Structure hyperfine du spectre de la phénazine. Les écarts et les largeurs de raies sont donnés en gauss.

Direction		PH_8	PD_8
X	Intensités relatives	1:4:6:4:1	raie unique
	Ecart	4,3	-
	Largeur d'une composante	2,1	3,4 (raie unique)
Y	Largeur de la raie unique	8,5	3,7
Z	Intensités relatives	1:2:3:2:1	1:2:3:2:1
	Ecart	10,2	10,2
	Largeur d'une composante	9,5	4,2

b) Choix des paramètres -

Nous conserverons, pour décrire l'interaction avec les protons, le tenseur hyperfin qui nous a servi au chapitre précédent. Comme les protons en α sont les seuls à être à l'origine d'une shf résolue et que les axes principaux des tenseurs correspondants sont parallèles aux axes de symétrie moléculaire,

on a : $T_x = -37,0$ $T_y = -12,0$ $T_z = -24,6$

Ces valeurs sont données en gauss. Le choix d'un tenseur de couplage hyperfin pour l'azote pose un problème assez délicat. On dispose de peu de données sur la shf due à l'azote. De plus, les rares mesures existantes ont été faites sur des espèces très variées pour lesquelles la géométrie autour de l'azote et l'hybridation de cet atome varient d'une façon mal définie. Weissman et coll. (1957) ont étudié le sel de Frémy, orienté et dilué dans un monocristal hôte. En combinant ces données expérimentales avec les résultats de calculs SCF sur l'atome d'azote par Dousmanis (1955), Vincent et Maki ont conclu que les valeurs principales du tenseur hyperfin de l'azote étaient : 15, 15 et 67,5 gauss, cette dernière valeur étant associée à la direction perpendiculaire au plan de la molécule.

On en déduit une estimation de la constante d'interaction isotrope :

$Q_{NN}^N = \frac{1}{3} \text{Tr } T_N \cong 32,5$ gauss. Les différents auteurs qui ont examiné les spectres RPE des radicaux libres issus de molécules hétérocycliques azotées ont proposé, pour interpréter leurs résultats, des valeurs de Q_{NN}^N comprises entre 19 et 32 gauss. Nous pensons, compte tenu de cette remarque, que la valeur de Q_{NN}^N utilisée par Vincent et Maki est trop élevée. Pour obtenir l'ordre de grandeur des composantes du tenseur hyperfin de l'azote, nous avons préféré employer une méthode d'approximations successives, en ne considérant que des molécules aromatiques.

En étudiant les radicaux anions de la pyridine, de la pyrimidine et de la pyrazine et en ayant recours à un minimum d'hypothèses, Talcott et Myers (1967) ont montré que $Q_{NN}^N = 27$ gauss ; nous adopterons cette valeur. Ces mêmes auteurs ont pu montrer aussi que la polarisation des électrons s de l'azote par les densités de spins portées par les centres voisins était peu importante ; nous la négligerons entièrement, puisque, dans notre cas, les plus proches voisins des hétéroatomes sont des carbones γ qui ne portent qu'une très petite densité de spin. Le tenseur hyperfin de l'azote doit avoir une symétrie axiale ; comme sa trace est imposée et égale à Q_{NN}^N , la forme la plus générale des composantes principales s'écrit : $Q_{NN}^N - d$, $Q_{NN}^N - d$, $Q_{NN}^N + 2d$. Avec la densité de spin portée par l'azote, on voit que l'on doit déterminer deux inconnues d et ρ_N . On dispose de cinq relations faisant intervenir ces grandeurs : l'écart hyperfin observé en z et les largeurs de raies mesurées en x et y pour PH_8 et PD_8 . Les largeurs ne fournissent en fait que des inégalités auxquelles doit obéir le rapport d/Q_{NN}^N . En éliminant ρ_N on obtient une bonne estimation du tenseur T_N ,

qui se rapporte, rappelons-le, à une densité de spin unité. Les composantes principales exprimées en gauss et rapportées aux axes moléculaires sont :

$$\begin{cases} T_N^x < 10 \\ T_N^y < 10 \\ T_N^z \approx 60 \end{cases}$$

Au cours de ce calcul, nous avons négligé les interactions dipolaires directes entre le noyau d'azote et les densités de spin éloignées ; nous introduirons cette petite correction par la suite .

c) Interprétation des résultats expérimentaux -

Dans la direction z, le spectre de la phénazine deutériée montre une structure hyperfine à cinq raies d'intensités relatives 1:2:3:2:1 , qui est caractéristique de l'interaction avec deux noyaux équivalents de spin 1 . De l'écart observé, on peut donc tirer aussitôt une première valeur de la densité de spin sur l'azote : $\rho_N = 0,17$. Dans le cas de l'isomère protoné et suivant un raisonnement déjà exposé au §III.3.c pour l'anthracène, nous attribuons la structure observée dans la direction x à une interaction avec les quatre protons α équivalents. On a donc, en première approximation, $\rho_\alpha \approx 0,11$. En examinant les largeurs des composantes hyperfines et en comparant les spectres expérimentaux à des formes de raies calculées, on peut estimer que la densité de spin sur les carbones β satisfait à l'inégalité $\rho_\beta \leq 0,04$

Nous avons corrigé ces valeurs approchées des ρ_i en tenant compte des interactions avec les densités de spin éloignées ; pour cela, on détermine les quantités ρ_γ au moyen de la relation de normalisation : $2\rho_N + 4\rho_\alpha + 4\rho_\beta + 4\rho_\gamma = 1$. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau IX . En principe, on devrait utiliser ces valeurs améliorées des ρ_i pour une nouvelle estimation du tenseur hyperfin de l'azote, d'où l'on tirerait une seconde approximation aux ρ_i . Toutefois, le calcul montre que, compte tenu des incertitudes expérimentales et du grand nombre d'inconnues, la précision n'est plus améliorée par une itération supplémentaire.

La structure fine et la structure hyperfine observées démontrent que la symétrie orbitale du premier état triplet de la phénazine est B_{2u} , confirmant

ainsi les résultats obtenus optiquement par Clarke et Hochstrasser (1967) . Si l'on considère tout d'abord la structure fine, on constate que, dans son ensemble, la répartition électronique est peu modifiée par rapport à ce que l'on observe pour l'anthracène. On peut faire une observation analogue pour tous les hétérocycles azotés dérivés d'hydrocarbures aromatiques et dont le premier triplet est de type $\pi\pi^*$. La relative insensibilité des énergies en champ nul aux substitutions n'exclut pas des variations locales de densité électronique où les redistributions de spin n'apparaissent qu'atténuées.

Tableau IX - Densités de spin dans la molécule de phénazine à l'état triplet.

Positions	N(mésos ou 9,10)	$\alpha(1,4,5,8)$	$\beta(2,3,6,7)$	$\gamma(11,12,13,14)$
Densité de spin ρ_i	0,180	0,123	$0,03 \leq \rho_\beta \leq 0,06$	$-0,024 \leq \rho_\gamma \leq 0,007$

Les densités de spin déterminées expérimentalement (tableau IX) sont comparées, dans le tableau X à d'autres résultats concernant les radicaux libres et les triplets de diverses molécules aromatiques et hétérocycliques. On constate, en ce qui concerne les états triplets, que les densités de spin portées par les atomes de carbone (soit $\rho_\alpha, \rho_\beta, \rho_\gamma$) varient assez peu lorsque l'on passe de l'hydrocarbure à l'hétérocycle correspondant. Par contre, la densité de spin portée par l'hétéroatome est toujours inférieure à celle que l'on trouve sur la position correspondante de l'hydrocarbure. Cet effet est très net et ne saurait être attribué à un choix particulier des constantes de couplage hyperfin de l'azote. En particulier, il faut signaler que les ρ_N données dans le tableau X pour les homologues du naphthalène sont un peu supérieures aux valeurs avancées par Vincent et Maki, car nous avons recalculé les ρ_i à partir de leurs résultats expérimentaux et de nos valeurs des constantes de couplage ; l'effet de redistribution de spin apparaîtrait comme plus important si l'on conservait le tenseur A_N proposé par Vincent et Maki. En ce qui concerne les radicaux anions, on ne distingue pas de règle analogue.

Les calculs de densités de spin dans le triplet excité des hétérocycles est rendu difficile par le grand nombre de paramètres inconnus, que l'on ne peut

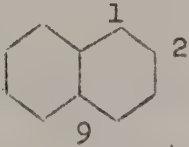
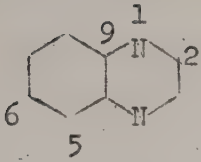
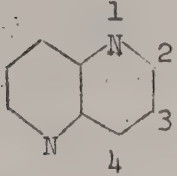
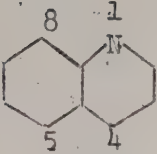
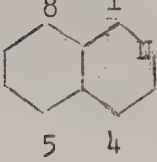
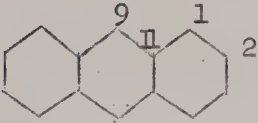
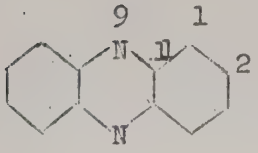
ajuster que sur quelques données spectroscopiques. Dans le cas de la phénazine, il n'existe à notre connaissance aucun résultat théorique. Nous espérons disposer bientôt de données expérimentales détaillées concernant l'acridine. On pourra alors, dans la série anthracène, acridine, phénazine, envisager une étude théorique systématique de la structure électronique.

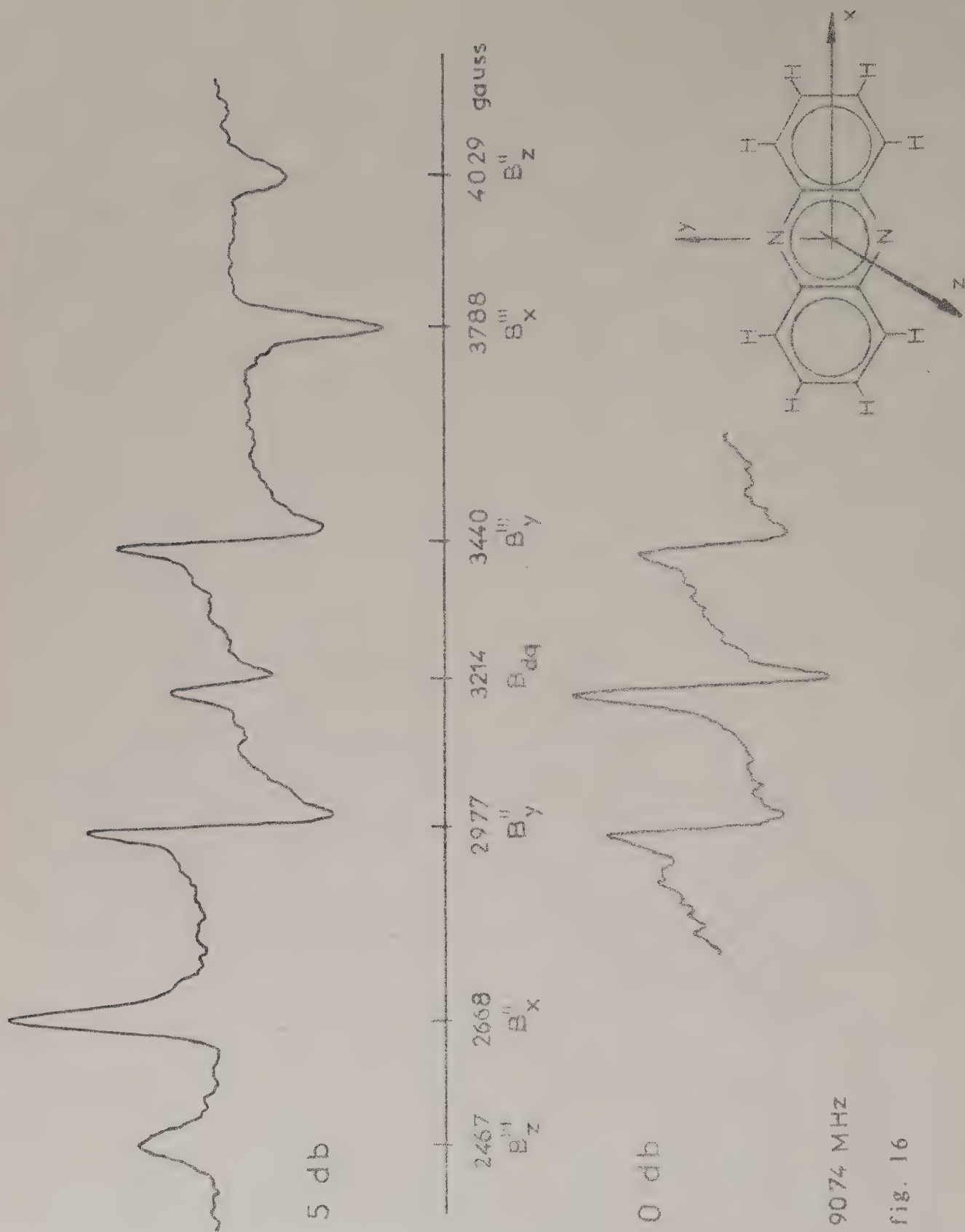
4. RELAXATION SPIN-RESEAU

Lorsqu'un cristal mixte contenant de la phénazine est maintenu à la température de l'azote liquide, on constate un début de saturation du signal RPE dans la région $\Delta m_s = 1$ lorsque la puissance hyperfréquence incidente sur la cavité atteint 2 mW. La courbe de saturation est caractéristique d'une raie rendue partiellement inhomogène par la shf non résolue. Dans le cas de PD_8 où les composantes hyperfines sont étroites, on peut estimer que $\sqrt{T_1 T_2}$ est compris entre 10^{-6} et 10^{-7} s, d'où l'on tire une valeur grossière de T_1 comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} s. Les valeurs observées sont légèrement différentes pour chacune des deux raies $\Delta m_s = 1$ d'une même molécule. Elles sont aussi anisotropes et varient avec l'orientation du champ statique. Il est intéressant de noter que la transition $\Delta m_s = 2$ a un comportement très différent. En effet, à la même température, la raie $\Delta m_s = 2$ ne montre aucun signe de saturation à la puissance maximale dont nous disposons (100 mW). Les mêmes expériences peuvent être faites sur l'anthracène, mais sont rendues plus difficiles par la faiblesse du signal à 77°K. Le temps de relaxation spin-réseau est un peu plus long que pour la phénazine. Signalons enfin que les solutions amorphes présentent des raies larges et inhomogènes qui ne seaturent pas.

Les mécanismes de relaxation magnétique d'un état triplet dans un cristal ne sont pas connus. On peut citer, comme mécanismes plausibles, la modulation thermique des tenseurs g , $\mathcal{D}$, des différents tenseurs de structure hyperfine et aussi le saut ("hopping") de l'excitation triplet d'un site à l'autre dans le cristal, tous ces mécanismes étant anisotropes. Une molécule à l'état triplet constitue un système à trois niveaux où les phénomènes de relaxation sont assez complexes pour mériter une étude particulière.

Tableau X - Densités de spins de certaines azines à l'état triplet et des radicaux libres correspondants. Valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux et des constantes $Q_{CH}^H = -24,5 \text{ G}$ et $Q_{NN}^N = +27 \text{ G}$

Molécule	Position	Triplet	Radical anion	Référence
	1	0,215	0,197	Hirota 1964
	2	0,062	0,074	Henning 1966
	9	-0,052	-0,042	
	1(N)	0,13	0,211	Henning 1966
	2	0,07	0,149	Vincent 1963
	5	0,26	0,096	Vincent 1970
	6	0,07	0,059	
	9	-0,03		
	1(N)		0,137	Henning 1966
	2		0,120	
	3		0,068	
	4		0,235	
	1(N)	0,13		Vincent 1965
	4,5,8	0,23		
	1,4,5,8	0,23		Vincent 1965
	1	0,120	0,107	Bolton 1964
	2	0,055	0,054	
	9	0,240	0,220	
	11	-0,045	-0,021	
	1	0,123	0,074	Henning 1966
	2	$\approx 0,05$	0,063	
	9(N)	0,180	0,190	
	11	$\approx -0,020$		



Chapitre V

SPECTRES RPE DES SOLUTIONS VITREUSES, STRUCTURE HYPERFINE.

1. NATURE DES SPECTRES EN SOLUTIONS

L'étude de molécules photoexcitées à l'état triplet dans un monocristal hôte n'est que rarement possible. La forme du spectre RPE d'une assemblée de triplets orientés au hasard a été analysée en détail par Kottis et Lefebvre (1963, 1964) et par Wasserman et coll. (1964), à la suite des premiers travaux de van der Waals et de Groot (1959, 1960). La figure 16 montre, sur l'exemple de la phénazine dans l'éthanol, l'allure du spectre dans la région $\Delta m_s = 1$. Il présente une série d'accidents caractéristiques pour des valeurs du champ appliqué approximativement égales à l'un des champs de résonance pour l'une quelconque des orientations canoniques de la molécule ; ces champs sont désignés conventionnellement par un symbole tel que B_u^i où $i = II, III$ et $u = x, y$ ou z . La raie centrale est due aux transitions $\Delta m_s = 2$ à deux quanta. Ces raies sont associées à des discontinuités de la densité des champs de résonance en fonction de l'orientation de la molécule ; autrement dit, la valeur du champ de résonance est stationnaire au voisinage d'une orientation canonique ; on parle de champ stationnaire. On a récemment fait remarquer (Coope 1969) qu'un effet mathématiquement analogue avait été décrit par van Hove (1953) à propos de la densité d'états électroniques dans les métaux. En plus de ces transitions $\Delta m_s = 1$, on observe, en polarisation perpendiculaire, une raie intense dans la région $\Delta m_s = 2$; la probabilité des transitions correspondantes est faible, mais comme nous le verrons plus loin, de nombreuses orientations contribuent à la formation de la raie.

En général, si on appelle λ la largeur de raie d'une molécule isolée (que nous supposons isotrope en première approximation) on montre que toutes les molécules pour lesquelles le champ de résonance diffère d'un champ stationnaire de moins de λ contribuent à la raie. λ est donc une limite inférieure à la largeur des accidents du spectre d'absorption. Souvent aussi, les signaux sont élargis par les petites variations aléatoires de X, Y et Z d'un site à l'autre dans le verre : un tel milieu est en effet beaucoup moins homogène qu'un cristal. Ces fluctuations sont particulièrement sensibles pour des espèces chargées dans un

solvant polaire. Signalons enfin que la position des détails du spectre n'est rigoureusement connue qu'à la limite où $\lambda \rightarrow 0$. Dans le cas réel, il subsiste une incertitude de $0,1 \lambda$ sur la position des raies $\Delta m_s = 1$ et de $0,3 \lambda$ environ sur celle des raies $\Delta m_s = 2$. Du fait de l'étalement du spectre en champ, le rapport signal sur bruit est souvent mauvais. On l'améliore un peu et surtout on stabilise beaucoup la ligne de base en excitant l'échantillon en lumière hachée, comme on l'a expliqué au chapitre II.

Pour les raisons que nous venons de mentionner, la résolution d'un spectre de verre est inférieure à ce que l'on obtient pour un cristal. L'anisotropie du tenseur g et la structure hyperfine sont en général inobservables. A partir des valeurs des champs stationnaires, on déduit les zero field splittings par les relations du § III.2. Comme on dispose de six transitions $\Delta m_s = 1$ pour déterminer deux quantités indépendantes X et Y par exemple, on peut utiliser une méthode de moindres carrés. On peut ainsi facilement tenir compte des variations de la fréquence microonde d'un échantillon à l'autre et calculer l'écart-type sur le résultat. En général, il n'est pas possible d'associer les valeurs trouvées de X, Y et Z à une direction moléculaire particulière. Dans certains cas, on peut cependant orienter artificiellement les molécules, soit optiquement en les excitant sélectivement en lumière polarisée (Kottis et Lefebvre 1964 b, Lhoste et coll. 1966) El Sayed et Siegel 1966), soit mécaniquement en dissolvant la substance à étudier dans un film de matière plastique que l'on étire ensuite (Lhoste 1970).

2. STRUCTURE HYPERFINE EN SOLUTION

Si, en général, la structure hyperfine n'apparaît pas dans le spectre d'une solution vitreuse, elle a cependant pu être observée dans de rares cas favorables. Un premier exemple concerne les triplets fondamentaux, dans lesquels l'un des électrons impairs est un électron σ . Le terme de contact est alors si grand que la structure hyperfine due au carbone 13 peut apparaître pour des solutions polycristallines (Wasserman et coll. 1964). Fischer et Hausser (1967) ont publié des spectres d'hydrocarbures fluorés dans la région $\Delta m_s = 2$ montrant une shf de fluor bien résolue : dans ce cas aussi, les constantes d'interaction sont très grandes. Enfin, Kottis et Lefebvre (1963) croient discerner l'apparition d'une shf dans certains détails du spectre $\Delta m_s = 2$ en polarisation parallèle enregistré par van de Waals et de Groot.

fig. 17

anthracene

9200 MHz

— AH₁₀

— AD₁₀

— AH₂

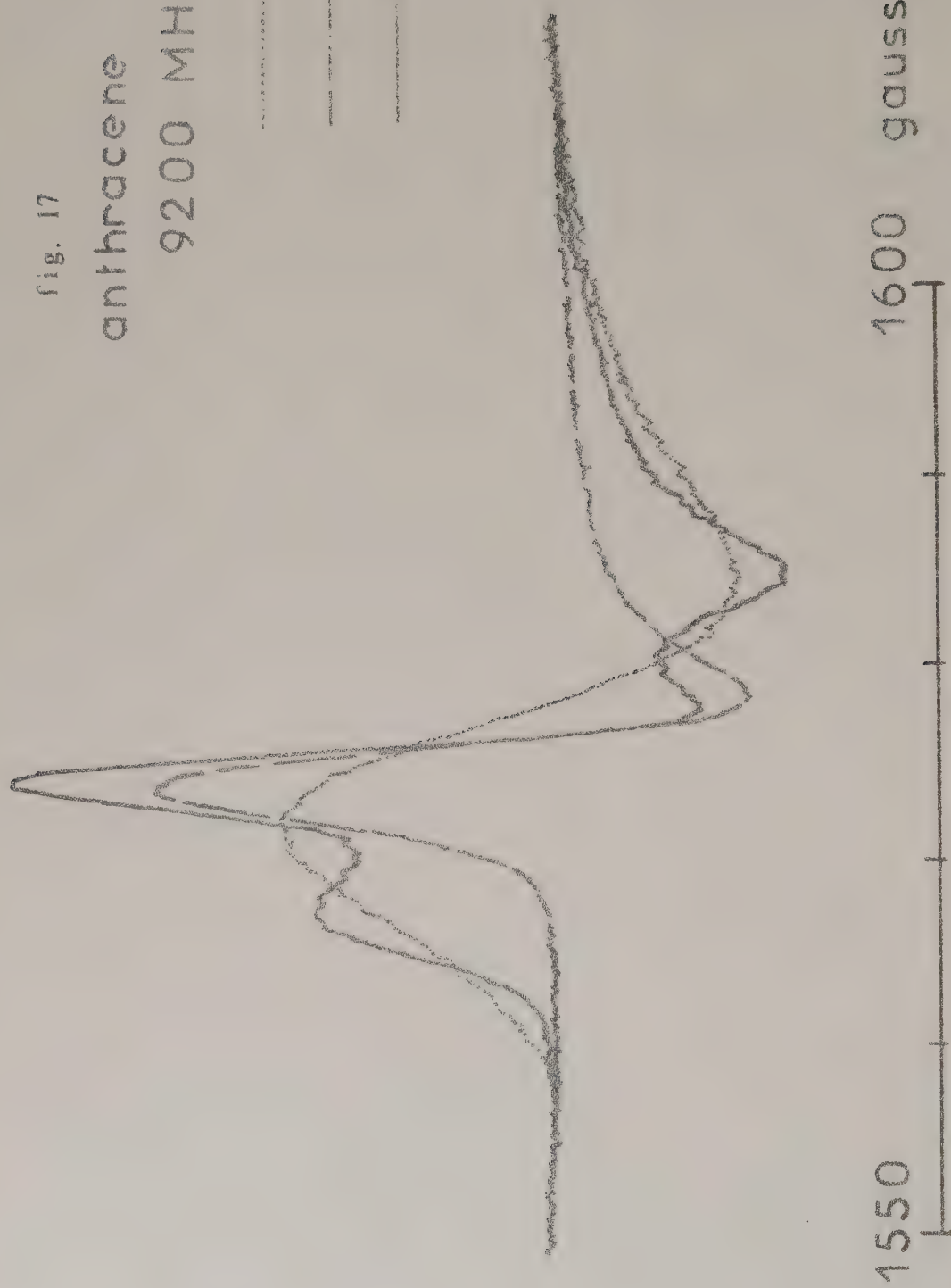
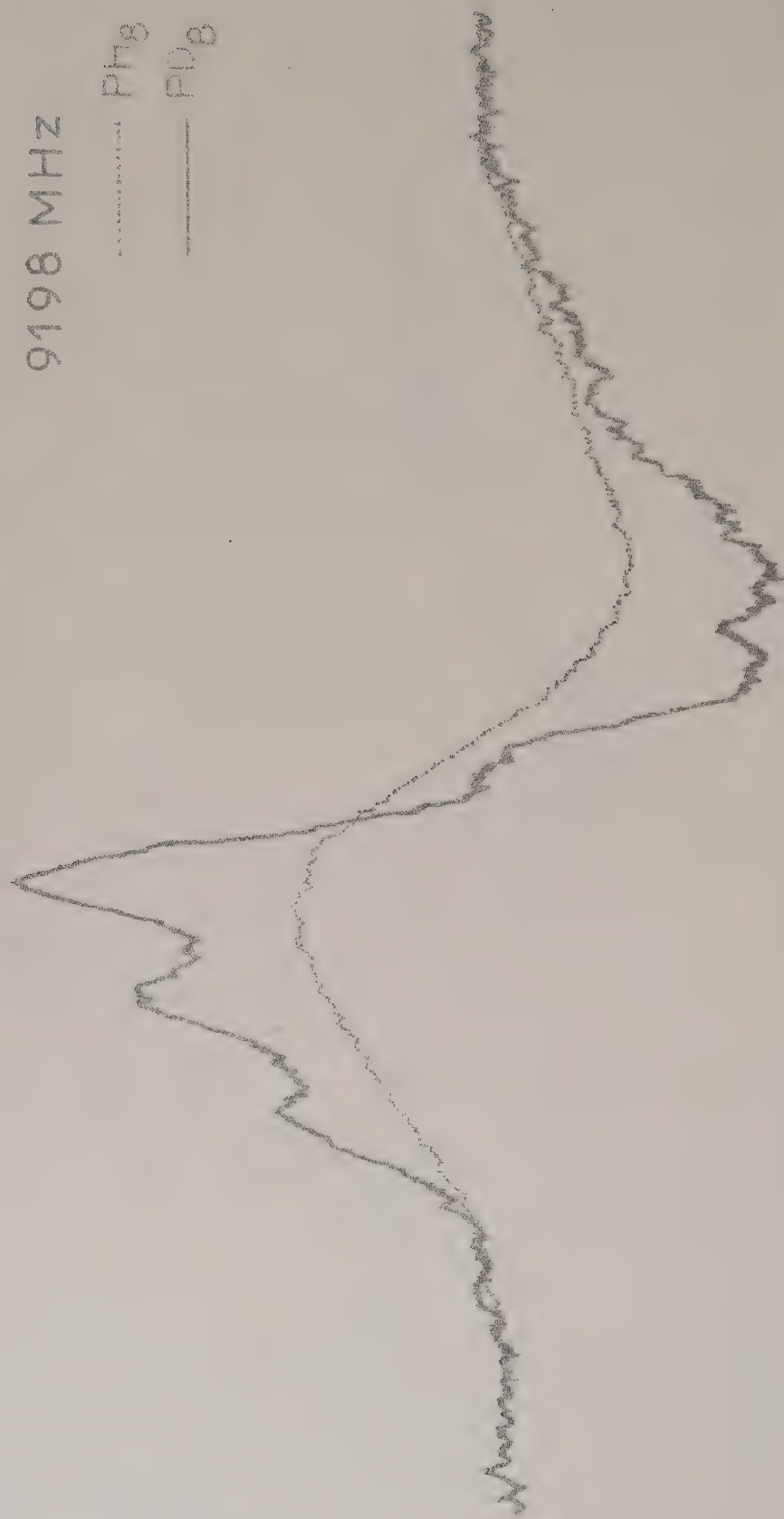


fig. 18

phénazine

9198 MHz

----- Phg
——— PDg



1540 1600 gauss

Nous avons pu observer la structure hyperfine donnée par l'anthracène et la phénazine partiellement deutériés (AH_2 , fig.17 et PD_8 , fig.18) dans un verre d'éthanol dans la région $\Delta m_s = 2$. L'analyse des résultats a été facilitée par le fait que nous avons également pu voir les mêmes transitions sur des monocristaux. Nous pensons qu'une shf doit apparaître si les conditions suivantes sont remplies : (a) la molécule phosphorescente contient peu de noyaux magnétiquement importants, c'est-à-dire porteurs d'un grand moment magnétique et situés en une position de densité de spin élevée; (b) les axes principaux des tenseurs hyperfins des noyaux chimiquement équivalents coïncident : cette condition implique que ces noyaux resteront magnétiquement équivalents quelle que soit l'orientation du champ appliqué ; (c) les axes principaux des tenseurs de structure fine et hyperfine coïncident à peu près. On peut se rendre compte que ces conditions sont remplies pour AH_2 et PD_8 .

Comme on l'explique à l'appendice B, l'écart hyperfin observé dans la direction b du champ appliqué est, en gauss, $-A_{bb}/g_{bb}\beta$, si A_{bb} et g_{bb} sont les valeurs effectives des tenseurs A et g dans cette direction. Ce résultat vaut pour les transitions $\Delta m_s = 1$ et $\Delta m_s = 2$. Les effets de second ordre couramment observés pour les radicaux libres ou les ions de transition n'apparaissent jamais dans les spectres que nous avons pu enregistrer. Nous n'en parlerons donc pas. Enfin, dans le cas de AH_2 et PD_8 dans la région $\Delta m_s = 2$, l'énergie Zeeman nucléaire est petite devant l'interaction hyperfine ; on a donc $A_{bb} = \sqrt{A_x^2 p^2 + A_y^2 q^2 + A_z^2 r^2}$, si p , q , r , sont les cosinus directeurs du champ statique par rapport aux axes moléculaires.

Examinons maintenant plus en détail comment se forme la raie $\Delta m_s = 2$ d'une solution amorphe. La figure 20 montre la variation angulaire du champ de résonance B_r d'une molécule de phénazine, dans la région $\Delta m_s = 2$. Ces courbes ont été calculées avec le programme de Kottis et Lefebvre. On remarque que ce champ est stationnaire pour une variation assez grande de θ et φ . La plus petite valeur permise du champ de résonance est notée B_{min} (les variables H_{min} et B définies par Kottis et Lefebvre sont notées ici B_{min} et W). Seules les molécules pour lesquelles le champ de résonance diffère de B_{min} de moins de λ contribuent à la raie. On sait que λ est approximativement égale à la largeur pic à pic de la raie $\Delta m_s = 2$ (Kottis et Lefebvre 1963, Guéron et coll. 1968). Pour la molécule complètement deutériée AD_{10} , on trouve que $\lambda \approx 4$ gauss. En se référant à la figure 20, on voit que la condition $B_r - B_{min} \leq 4$ gauss sélectionne les molécules dont les points figuratifs dans le plan θ - φ sont compris dans une sorte de ruban allongé : pour $\varphi = 0^\circ$, on doit avoir $40^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ et pour $\varphi = 90^\circ$ on a $50^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$. La sé-

lection est encore renforcée par la variation angulaire de la probabilité de transition $\bar{W}$ qui, comme on peut le voir sur la figure 21, présente un maximum vers $\theta = 50^\circ$. En conclusion, la raie $\Delta m_s = 2$ d'un verre est due aux molécules pour lesquelles le champ directeur est compris entre deux cônes d'axes Oz et de demi-ouverture 45° et 65° .

Ce modèle simple nous permet d'expliquer le spectre de la perdeutéro-phénazine. Nous avons vu en effet que le tenseur hyperfin de l'azote était cylindrique ; ses composantes sont, en gauss et rapportées aux axes moléculaires : $A_x = A_y = 1,8$; $A_z = 10,2$. Si l'on admet que les molécules qui composent la raie $\Delta m_s = 2$ sont caractérisées par une valeur effective moyenne de θ , $\langle \theta \rangle = 55^\circ$, on devra observer aussi une valeur moyenne commune de l'écart hyperfin $\langle A \rangle = 6$ gauss. On s'attend donc, si la largeur de raie est assez faible, à voir la transition $\Delta m_s = 2$ se scinder en cinq composantes d'intensités relatives 1:2:3:2:1 sous l'effet du couplage avec deux noyaux d'azote équivalents. Effectivement, la figure 18 montre une structure de ce genre, peu résolue. Nous allons confirmer cette analyse simplifiée en calculant, par une méthode que l'on peut qualifier de semi-empirique, la forme de raie. Nous supposons que chaque composante hyperfine du spectre de la phénazine deutériée a la même forme que la raie $\Delta m_s = 2$ de l'anthracène deutérié (AD_{10}). On superpose alors cinq raies de ce genre et d'intensités relatives 1:2:3:2:1 avec différentes valeurs de l'écart hyperfin. Le spectre calculé qui s'accorde le mieux avec le spectre expérimental est représenté fig. 19 ; il est obtenu pour $\langle A \rangle = 5,9$ G.

Notre modèle simple est donc en très bon accord avec le résultat expérimental ; il s'applique avec succès à tous les noyaux dont le tenseur hyperfin a une symétrie cylindrique autour de la normale au plan de la molécule : c'est le cas du fluor par exemple. Le raisonnement précédent est par contre difficile à étendre au cas de l'anthracène (fig.17), à cause de la grande anisotropie du tenseur hyperfin du fragment C-H dans le plan moléculaire. Si l'on calcule, d'après les résultats du chapitre III, les écarts hyperfins pour les deux orientations $\theta = 55^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ et $\theta = 55^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, on trouve, respectivement $\langle A \rangle = 8$ G et $\langle A \rangle = 4$ G, alors qu'on observe un écart apparent de 5,6 gauss. Pour retrouver ce spectre par le calcul, il faudrait avoir recours à une simulation numérique rigoureuse, comme on le fait pour les radicaux libres (Lefebvre et Maruani 1965, Maruani et coll. 1970) et les ions de transition (Swalen et Gladney 1964) ; nous espérons pouvoir poursuivre cette étude plus en détail à l'avenir.

fig.19

phénazine

$a_N = 5,9$ gauss

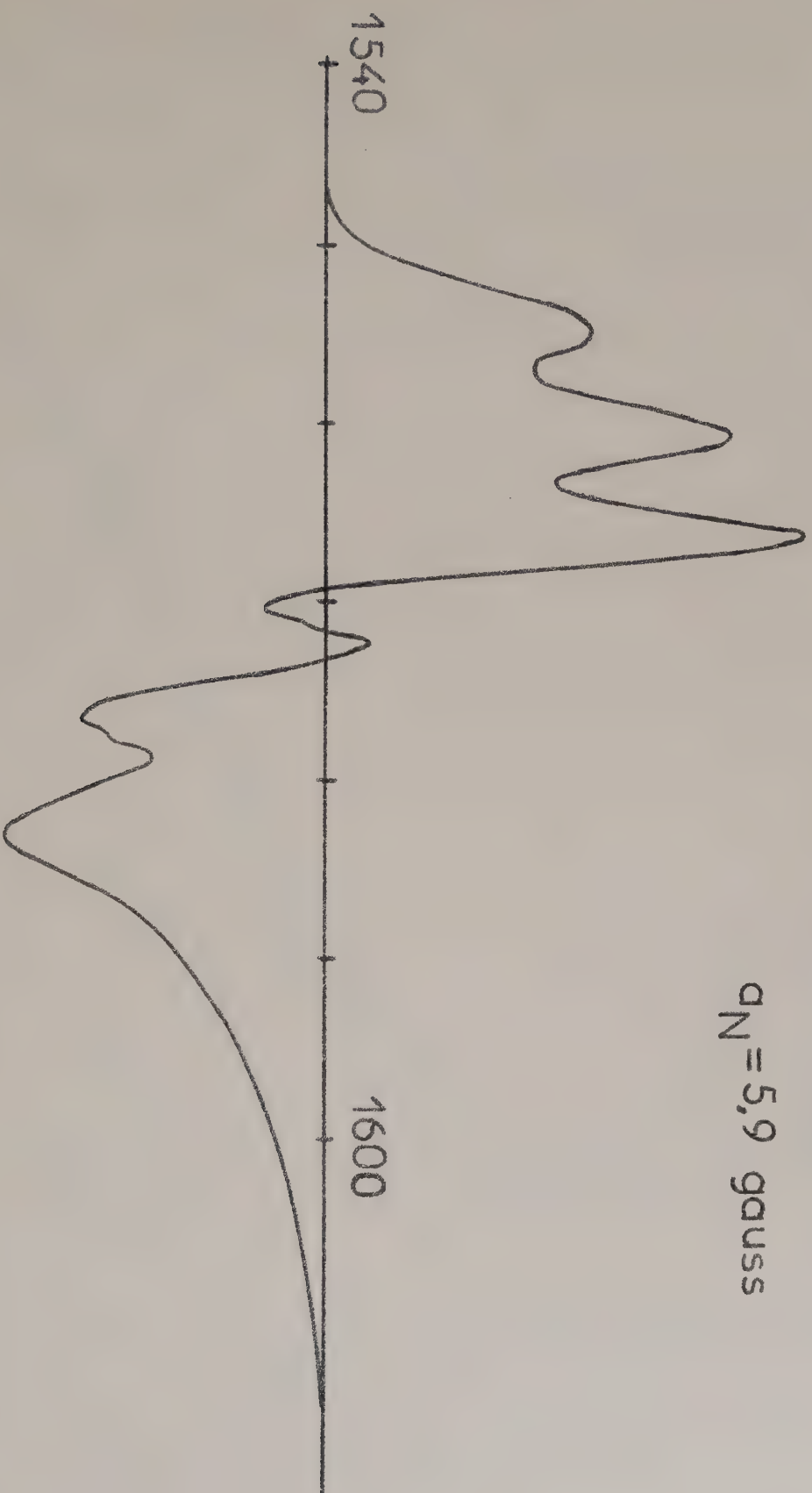


fig.20

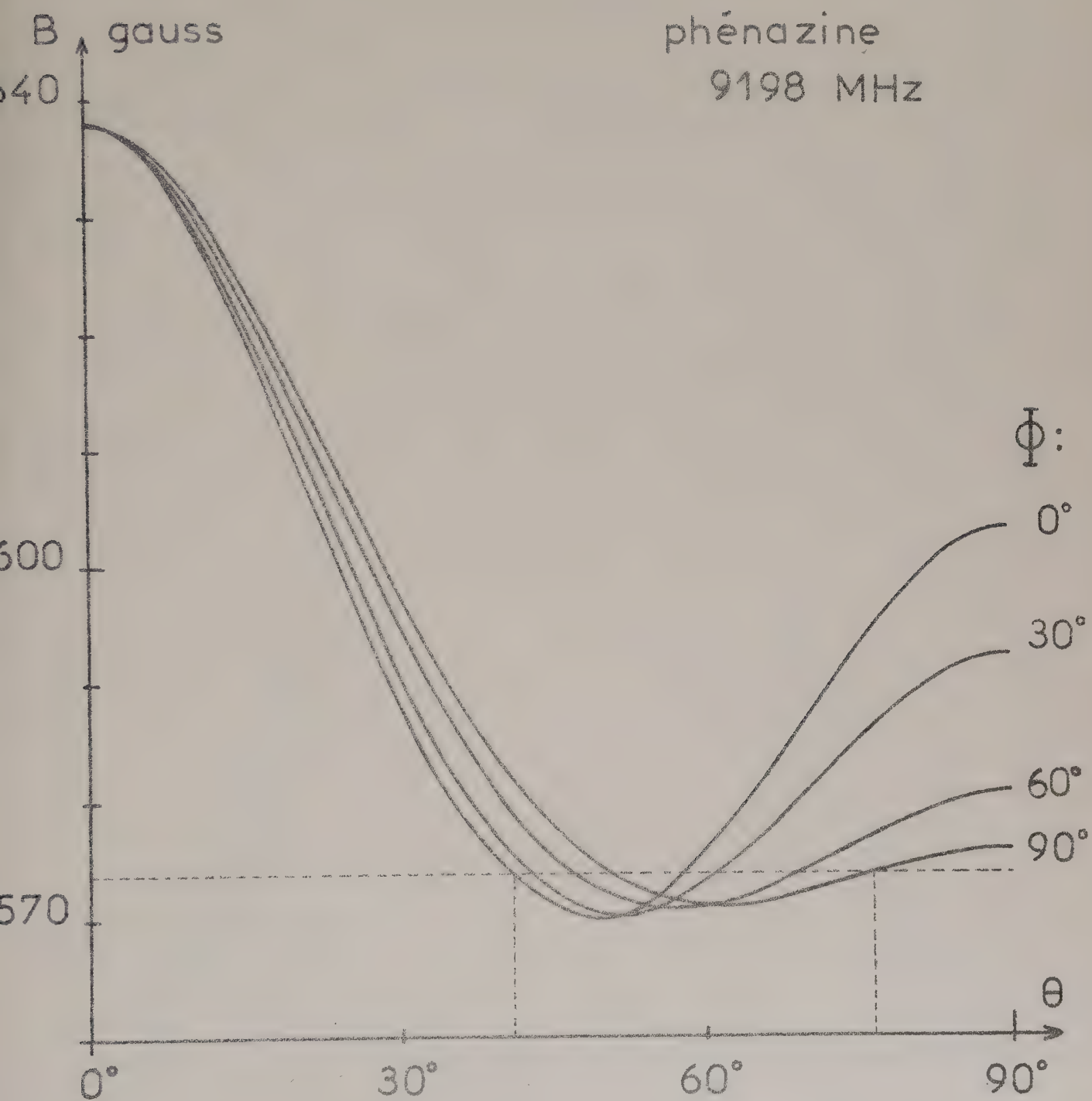
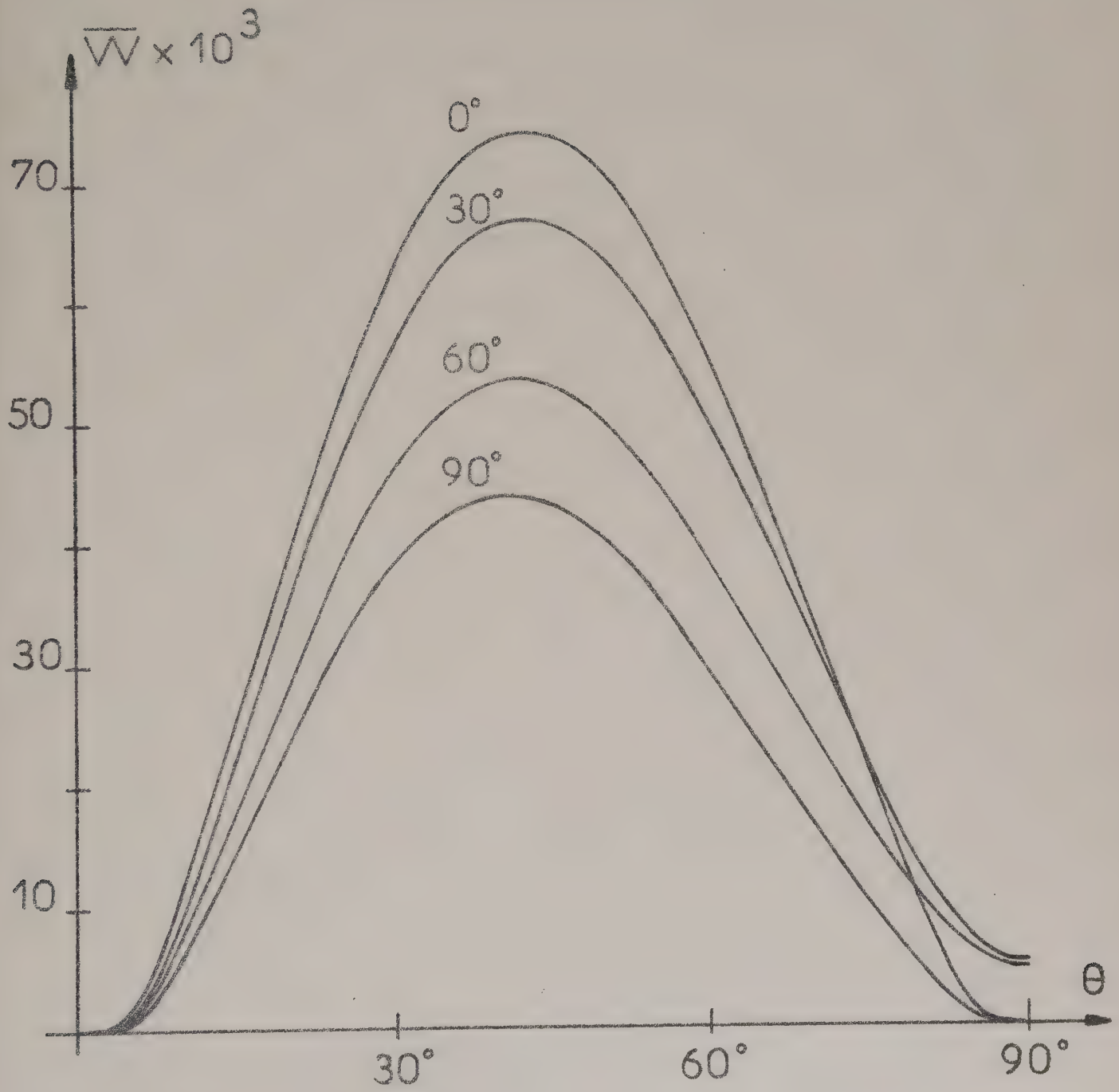


fig. 21



L'observation de la structure hyperfine en solution rigide, rendra, si elle se développe comme nous l'espérons, de nombreux services dans l'étude des distributions électroniques dans le premier état triplet. Une application simple, que nous sommes en train de développer, est l'étude des formes acides conjuguées des hétérocycles azotés tels que la quinoxaline, l'acridine et la phénazine. Dans ces molécules, que l'on peut deutérer assez facilement, l'azote porte une densité de spin assez grande pour que la shf soit encore visible en solution rigide, dans un verre neutre d'éthanol comme dans un verre d'acide deutério-chlorhydrique. On observe ainsi immédiatement la variation de densité de spin qui accompagne le passage de la forme neutre (M) à la forme acide (MH^+). Enfin, l'étude de la shf des transitions $\Delta m_s = 1$ d'hydrocarbures fluorés dispersés dans des verres, en cours au laboratoire, est très prometteuse.

--:--:--

APPENDICE A

ENERGIES ET FONCTIONS D'ONDE D'UN SPIN : STRUCTURE FINE ET EFFET ZEEMAN

On se propose de chercher les énergies et les fonctions propres du hamiltonien :

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\cdot\vec{S} + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - 2D/3 ; \quad S = 1, \quad E \leq 0 \quad (A-1)$$

Nous choisissons comme fonctions de base les fonctions propres de S^2 et S_z , notées $|+1\rangle$, $|0\rangle$ et $|-1\rangle$. La matrice représentative de $\mathcal{H} + 2D/3$ est alors :

	-1	0	+1
-1	D+b	0	E
0	0	0	0
+1	E	0	D-b

si l'on suppose (par exemple) que le champ est dirigé selon l'axe moléculaire Oz et si l'on pose : $b = g\beta B_z$. L'équation aux valeurs propres est : $\epsilon [(D+b-\epsilon)(D+b+\epsilon)-E^2] = 0$ dont les solutions sont : 0, $D \pm \sqrt{E^2+b^2}$, si bien que les énergies propres de $\mathcal{H}$ s'écrivent :

$$\epsilon_+ = D/3 + \alpha \quad \epsilon_0 = -2D/3 \quad \epsilon_- = D/3 - \alpha \quad (A-2)$$

avec $\alpha = \sqrt{E^2 + b^2}$. Si on cherche une fonction propre associée à ϵ_+ sous la forme $r|+1\rangle + s|-1\rangle$, on voit que r et s qui doivent satisfaire à la relation $r/E = s/(\alpha-b)$ sont de signes contraires parce que E est négatif. Les fonctions propres normalisées s'écrivent :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= p | +1\rangle - q | -1\rangle \\ |0\rangle &= \\ |-\rangle &= q | +1\rangle + p | -1\rangle \end{aligned} \quad (A-3)$$

$$p = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{b}{2\alpha}} \quad q = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{b}{2\alpha}}$$

Lorsque le champ tend vers zéro ou l'infini, les expressions limites des énergies

et des fonctions propres est le suivant :

$$b \rightarrow \infty ; \alpha \sim b ; p \rightarrow 1 ; q \rightarrow 0 ; | \pm \rangle \rightarrow | \pm 1 \rangle$$

$$b \rightarrow 0 ; \alpha \rightarrow |E| ; p, q \rightarrow 1/2 ; | \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle \pm |-1\rangle) \quad \epsilon_{\pm} \rightarrow D \pm E$$

Les probabilités de transitions sous l'effet d'un champ magnétique alternatif sont obtenues à partir des matrices représentatives de S_+ , S_- et S_z :

$$\begin{array}{c} S_+ \quad - \quad 0 \quad + \\ - \quad \begin{vmatrix} & q\sqrt{2} \\ p\sqrt{2} & -q^2 \end{vmatrix} \\ 0 \quad \begin{vmatrix} p\sqrt{2} & -q^2 \\ p^2 & \end{vmatrix} \\ + \quad \begin{vmatrix} & q\sqrt{2} \\ p\sqrt{2} & -q^2 \end{vmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} S_- \quad - \quad 0 \quad + \\ - \quad \begin{vmatrix} p\sqrt{2} & \\ p\sqrt{2} & p\sqrt{2} \end{vmatrix} \\ 0 \quad \begin{vmatrix} p\sqrt{2} & \\ p\sqrt{2} & p\sqrt{2} \end{vmatrix} \\ + \quad \begin{vmatrix} p\sqrt{2} & \\ p\sqrt{2} & p\sqrt{2} \end{vmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} S_z \quad - \quad 0 \quad + \\ - \quad \begin{vmatrix} q^2 - p^2 & 2pq \\ 2pq & p^2 - q^2 \end{vmatrix} \\ 0 \quad \begin{vmatrix} q^2 - p^2 & 2pq \\ 2pq & p^2 - q^2 \end{vmatrix} \\ + \quad \begin{vmatrix} q^2 - p^2 & 2pq \\ 2pq & p^2 - q^2 \end{vmatrix} \end{array}$$

Lorsque le champ hyperfréquence B_1 est perpendiculaire au champ statique, les seules transitions permises sont les transitions $|- \rangle \rightarrow |0 \rangle$ et $|0 \rangle \rightarrow |+ \rangle$ dites $\Delta m_s = 1$. Leurs intensités dépendent un peu de l'orientation de B_1 , car on a :

$$| \langle \pm | S_x | 0 \rangle |^2 = | \langle \pm | S_y | 0 \rangle |^2 = \frac{1}{2} (p \pm q)^2 = \frac{1}{2} (1 \pm \frac{|E|}{\alpha})$$

Cette dernière valeur est en fait très voisine de 0,5 puisque $E/hc \simeq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ et que $\alpha \simeq b$ et $b/hc \gg 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Si B_1 est parallèle au champ statique, la transition $|- \rangle \leftrightarrow |+ \rangle$ est faiblement permise, avec une probabilité de transition égale à

$$(2pq)^2 = \frac{E^2}{\alpha^2} = \frac{E^2}{E^2 + b^2}$$

La valeur de S_z dans un état propre de $\hat{H}_0$ est donnée par :

$$p^2 - q^2 = b/\alpha \simeq 1 - E^2/2b^2 \simeq 10^{-3} \text{ dans la région } \Delta m_s = 1$$

Etudions plus en détail... le comportement des kets $|+ \rangle$ et $|- \rangle$ lorsque le champ appliqué tend vers zéro. On pose $|+ \rangle \rightarrow |a \rangle$; $|- \rangle \rightarrow |b \rangle$; ajoutons la définition $|z \rangle = |c \rangle$. Les kets $|a \rangle$, $|b \rangle$, $|c \rangle$ obéissent

alors aux relations : $S_x|a\rangle = S_y|b\rangle = S_z|c\rangle = 0$, $S_x|b\rangle = |c\rangle$,
 $S_y|c\rangle = -i|a\rangle$, $S_z|a\rangle = |b\rangle$ et $S_x|c\rangle = |b\rangle$, $S_y|a\rangle = i|c\rangle$, $S_z|b\rangle = |a\rangle$
 Ces fonctions, qui ont un comportement presque symétrique par permutation circulaire , ont une signification physique simple. Par exemple, dans l'état $|a\rangle$, le spin est quantifié dans le plan perpendiculaire à l'axe des x, $S_x|a\rangle = 0$ et a des "composantes tournantes" dans le plan yz . Quand la symétrie de la molécule est D_{2h} ou C_{2v} , les plans $x = 0$, $y = 0$ et $z = 0$ sont des "directions de quantification" plus naturelles que l'axe Oz privilégié dans le calcul précédent. Autrement dit, nous choisissons maintenant comme fonctions de base des fonctions de spin qui se transforment comme des représentations irréductibles du groupe D_{2h} et non plus selon la représentation $\mathcal{D}^{(1)}$ du groupe des rotations. Il est commode d'avoir des fonctions de base qui jouent un rôle parfaitement symétrique lors des permutations des axes. Ces nouvelles fonctions sont définies (Oosterhoff 1958, van der Waals 1959) par les relations :

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|- \rangle - |+ \rangle) = -|a\rangle \quad |y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|- \rangle + |+ \rangle) = i|b\rangle \quad |z\rangle = |0\rangle = |c\rangle \quad (A-4)$$

(B_{3g} , B_2)
 (B_{2g} , B_1)
 (B_{1g} , A_2)

Nous avons également indiqué les représentations de D_{2h} et C_{2v} auxquelles appartiennent ces vecteurs. On remarque que ces nouvelles fonctions présentent entre elles des relations de phase arbitraires. Si la symétrie de la molécule est inférieure à C_{2v} , ces vecteurs de base sont toujours utilisables, mais ils se réfèrent à des axes magnétiques dont la position par rapport au squelette moléculaire est à déterminer par le calcul. Dans cette base les opérateurs S_u ont pour matrices représentatives :

S_x	x	y	z	S_y	x	y	z	S_z	x	y	z
x				x			i	x		-i	
y			-i	y				y	i		
z		i		z	-i			z			

Les S_u^2 sont diagonaux avec $\langle u|S_u^2|v\rangle = 0$ et $\langle v|S_u^2|v\rangle = 1$ ($u \neq v$). Le hamiltonien en champ nul est aussi diagonal ; ses valeurs propres sont $X = D/3 - E$, $Y = D/3 + E$, $Z = -2D/3$. De plus $X+Y+Z = 0$. On voit alors que le hamiltonien

de structure fine peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_S = -X S_x^2 - Y S_y^2 - Z S_z^2 \quad (A-5)$$

En présence d'un champ statique, on trouve les énergies et les fonctions propres par un calcul très analogue au précédent. Il vient :

$$\begin{aligned} \epsilon_+ &= \frac{X+Y}{2} + \alpha & |+\rangle &= u|x\rangle + i v|y\rangle & b &= g\beta B_z \\ \epsilon_0 &= Z & |0\rangle &= |z\rangle & \alpha &= \sqrt{\left(\frac{X-Y}{2}\right)^2 + b^2} \\ \epsilon_- &= \frac{X+Y}{2} - \alpha & |-\rangle &= v|x\rangle + u|y\rangle & u &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{X-Y}{4\alpha}} \\ & & & & v &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{X-Y}{4\alpha}} \end{aligned} \quad (A-6)$$

On vérifie que lorsque le champ tend vers zéro, $u \rightarrow 1$, $v \rightarrow 0$, $|+\rangle \rightarrow |x\rangle$ et $|-\rangle \rightarrow |y\rangle$. Comme les directions x , y et z jouent maintenant un rôle équivalent, on obtient les fonctions d'onde et les énergies lorsque B est parallèle à Ox ou Oy par simple permutation circulaire à partir des formules précédentes. On peut encore chercher l'expression des champs de résonance pour une valeur donnée du quantum hyperfréquence. La condition de résonance s'écrit :

$$h\nu = \frac{X+Y}{2} + \alpha - Z \quad \text{ou} \quad h\nu = Z - \frac{X+Y}{2} + \alpha \quad \text{d'où l'on tire :}$$

$$(0 \leftrightarrow +) \quad B = \frac{1}{g_z \beta} \sqrt{(h\nu + Z - X)(h\nu + Z - Y)} ; \quad (- \leftrightarrow 0) \quad B = \frac{1}{g_z \beta} \sqrt{(h\nu - Z + X)(h\nu - Z + Y)} \quad (A-7)$$

Dans une direction canonique u , g est rigoureusement égal à g_u , à condition que les axes principaux de ce tenseur coïncident avec les directions canoniques ; comme c'est toujours le cas pour les molécules que nous étudions, nous avons remplacé g par g_z dans les formules précédentes. Pour les deux autres directions, on utilise les formules qui se déduisent de (7) par permutation circulaire. Il est parfois commode d'exprimer les fonctions de spin comme combinaisons linéaires des kets $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ à coefficients réels. Cela n'est possible qu'en changeant une nouvelle fois la phase des diverses fonctions ; on obtient alors :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{u-v}{\sqrt{2}} |-1\rangle - \frac{u+v}{\sqrt{2}} |+\rangle \\ |-\rangle &= \frac{u+v}{\sqrt{2}} |-1\rangle - \frac{u-v}{\sqrt{2}} |+\rangle \end{aligned} \quad (A-8)$$

Lorsque le champ magnétique n'est plus appliqué selon une direction canonique, on ne peut plus donner d'expressions analytiques commodes des énergies ou des fonctions d'onde. Une seule modification qualitative est à retenir : pour une orientation quelconque du champ, la transition $\Delta m_s = 2$ n'est plus strictement interdite en polarisation perpendiculaire ; son intensité est de l'ordre de $(D/B)^2$.

Lorsque le champ magnétique est très faible, on peut le traiter comme une perturbation du terme de structure fine. La matrice représentative de la perturbation s'écrit :

$$(g\beta\vec{S}\cdot\vec{B}) \begin{array}{c|ccc} & x & y & z \\ \hline x & 0 & -ibn & ibm \\ y & ibn & 0 & -ibl \\ z & -ibm & ibl & 0 \end{array}$$

où l'on a posé $g\beta|B| = b$; on a négligé l'anisotropie de g . l, m et n sont les cosinus directeurs de la direction du champ par rapport aux axes moléculaires. Au premier ordre, les fonctions d'onde sont :

$$|x\rangle' = |x\rangle + \frac{ibn}{X-Y} |y\rangle + \frac{ibm}{X-Z} |z\rangle$$

$$|y\rangle' = |y\rangle - \frac{ibn}{Y-X} |x\rangle + \frac{ibl}{Y-Z} |z\rangle$$

$$|z\rangle' = |z\rangle + \frac{ibm}{Z-X} |x\rangle - \frac{ibl}{Z-Y} |y\rangle$$

De ces fonctions on tire les énergies corrigées au second ordre :

$$\varepsilon_x = X + \frac{(bn)^2}{X-Y} + \frac{(bm)^2}{X-Z}$$

$$\varepsilon_y = Y + \frac{(bn)^2}{Y-X} + \frac{(bl)^2}{Y-Z}$$

$$\varepsilon_z = Z + \frac{(bm)^2}{Z-X} + \frac{(bl)^2}{Z-Y}$$

Le cas limite opposé (structure fine petite devant le terme Zeeman) est classique en RPE (Low p.52, Wasserman et coll.1964). Il faut remarquer, cependant, que le cas général ($E \neq 0$) mène à des calculs presque aussi compliqués que la résolution directe de l'équation séculaire (Kottis et Lefebvre 1963).

APPENDICE B

STRUCTURE HYPERFINE D'UNE MOLECULE A L'ETAT TRIPLET

La structure hyperfine d'un spectre de RPE est due au couplage entre le moment magnétique électronique et les moments magnétiques nucléaires. Pour les atomes légers, il n'y a que deux mécanismes importants de couplage : l'interaction dipolaire directe et la polarisation de spin des couches internes. Les énergies correspondantes sont au plus de l'ordre de 10^8 Hz.h alors que les énergies Zeeman électroniques valent environ 10^{10} Hz.h . Le terme de structure hyperfine peut donc, avec une bonne approximation, être considéré comme une perturbation ; dans tous les cas que nous aurons à considérer, un calcul des énergies hyperfines au premier ordre (par rapport aux énergies électroniques) sera suffisant.

L'interaction entre les électrons et le noyau i se traduit par un terme $\sum_{i=1}^N \vec{S} \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i$ dans le hamiltonien de spin. Les composantes du tenseur $\vec{A}_i$ sont des fonctions linéaires des densités de spin ; nous indiquons ailleurs comment on les détermine. Ici, nous supposons connus tous les $\vec{A}_i$ et nous cherchons les énergies et les fonctions propres du hamiltonien en présence d'interaction hyperfine.

Nous devons diagonaliser le hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i + B \cdot \sum_i \hbar \gamma_i \vec{I}_i \\ &= \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_I \end{aligned} \quad (B-1)$$

Au premier ordre, on admet que les termes $\mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_I$, ne modifient pas les énergies et les fonctions d'onde de $\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SS}$ telles qu'elles ont été décrites, par exemple, à l'appendice A. On peut alors remplacer, dans $\mathcal{H}_{SI}$, $\vec{S}$ par sa valeur moyenne $\langle \vec{S} \rangle_N$, où N désigne l'un des états propres $|+ \rangle$, $|0 \rangle$ ou $|- \rangle$. Le problème se ramène donc à l'étude du hamiltonien nucléaire effectif :

$$\mathcal{H}_N = \langle \vec{S} \rangle_N \cdot \sum_{i=1}^N \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i + B \cdot \sum_i \hbar \gamma_i \cdot \vec{I}_i \quad (B-2)$$

qui peut se mettre sous forme d'une somme étendue à tous les noyaux :

$$\mathcal{H}_N = \sum_i \mathcal{H}_{Ni} \quad \mathcal{H}_{Ni} = \langle \vec{S} \rangle_N \cdot \underline{A}_i \cdot \vec{I}_i + \hbar \gamma_i \vec{I}_i \cdot \vec{B}$$

Ce hamiltonien est donc séparable, chaque noyau interagit séparément des autres avec le nuage électronique. Les énergies sont additives et les probabilités de transition globales s'obtiennent en multipliant les probabilités relatives à chaque noyau. Les calculs sont semblables à ceux que l'on fait pour les doublets, mais sont rendus plus compliqués en général par la forme malcommode de $\langle \vec{S} \rangle_N$.

1° - Nous examinerons d'abord le cas simple où les axes principaux des tenseurs $\underline{D}$ et $\underline{A}$ sont confondus, le champ directeur étant appliqué le long de l'un de ces axes, soit z pour fixer les idées (nous omettons dorénavant l'indice i, puisque l'on peut considérer séparément chaque noyau). Nous avons montré que les énergies et les fonctions propres de la partie électronique du hamiltonien étaient (A-6 et A-8) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \epsilon_+ = \frac{X+Y}{2} + \alpha & |+\rangle = \frac{u+v}{\sqrt{2}} |1\rangle - \frac{u-v}{\sqrt{2}} |-1\rangle \\ \epsilon_0 = Z & |0\rangle \\ \epsilon_- = \frac{X-Y}{2} + \alpha & |-\rangle = \frac{u-v}{\sqrt{2}} |1\rangle + \frac{u+v}{\sqrt{2}} |-1\rangle \end{array} \right. \quad (B-3)$$

où :

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{X-Y}{2}\right)^2 + (g_z \beta B)^2} \quad u = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{X-Y}{4\alpha}} \quad v = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{X-Y}{4\alpha}}$$

Le terme hyperfin se réduit au premier ordre, à $A_z \langle S_z \rangle_N I_z$ parce que les termes tels que $A_{xx} S_x I_x$ ne relient que des états électroniques différents, donc d'énergies très différentes. Les fonctions de base sont des produits de fonctions électroniques et nucléaires, $|N\rangle |I_z\rangle$ que nous notons $|N I_z\rangle$. Les fonctions propres et les énergies du hamiltonien total sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{ll} |+\rangle |I_z\rangle & \epsilon_+ + 2A_z uv I_z - \hbar \gamma B I_z \\ |0\rangle |I_z\rangle & \epsilon_0 - \hbar \gamma B I_z \\ |-\rangle |I_z\rangle & \epsilon_- - 2A_z uv I_z - \hbar \gamma B I_z \end{array} \right. \quad (B-4)$$

La valeur B_r du champ de résonance s'obtient en écrivant que la différence d'énergie entre les états considérés est égale au quantum hyperfréquence $h\nu = \delta$. Si l'on appelle $f^{(1)}(B_r, I_z)$ cette différence d'énergie pour une transition $\Delta m_s = 1$, on a, pour la transition en champ faible $|0 I_z\rangle \leftrightarrow |+ I_z\rangle$

$$f^{(1)}(B_r, I_z) = \epsilon_+ + 2A_z uv I_z = \delta \quad (B-5)$$

L'écart hyperfin peut être défini comme $\partial B_r / \partial I_z$. Il vaut :

$$\frac{\partial B_r}{\partial I_z} = - \frac{(\partial f^{(1)} / \partial I_z)}{(\partial f^{(1)} / \partial B_r)} \simeq - \frac{(\partial f^{(1)} / \partial I_z)}{(\partial \epsilon_+ / \partial B_r)} = - 2A_z uv / \left(\frac{\partial \alpha}{\partial B_r} \right) = - A_z / g\beta \quad (B-6)$$

où nous avons utilisé les relations : $uv = g_z \beta B_r / 2$ et $\frac{\partial \alpha}{\partial B_r} = (g_z \beta)^2 \frac{B_r}{\alpha}$.
Pour une transition $\Delta m_s = 2$ on a d'une manière analogue :

$$f^{(2)}(B_r, I_z) = \epsilon_+ - \epsilon_- + 4A_z uv I_z = \delta \quad (B-7)$$

$$\frac{\partial B_r}{\partial I_z} = - \frac{(\partial f^{(2)} / \partial I_z)}{(\partial f^{(2)} / \partial B_r)} = - 4A_z uv / 2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial B_r} \right) = - A_z / g_z \beta \quad (B-8)$$

Nous avons négligé, dans les expressions de $\partial f^{(1)} / \partial B$ et $\partial f^{(2)} / \partial B$ un terme proportionnel à $\partial(uv) / \partial B = \frac{g_z \beta}{2\alpha^3} \left(\frac{X-Y}{2} \right)^2$ qui est entièrement négligeable pour les valeurs du champ que nous utilisons habituellement. Lorsque le champ est bien plus petit que la structure fine, on a approximativement :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial B} \simeq \frac{(g_z \beta)^2}{\alpha} \left(B + \frac{A_z I_z}{g_z \beta} \right)$$

Le terme linéaire en B l'emporte rapidement puisque $A_z / g_z \beta \lesssim 10$ gauss pour des protons ou des noyaux d'azote.

Les équations (6) et (8) montrent que l'écart hyperfin est le même pour les transitions $\Delta m_s = 2$ et $\Delta m_s = 1$ (ce fait a été signalé auparavant par Wasserman et coll. (1964)). Ce résultat est indépendant de la valeur du quantum hyperfréquence et du champ appliqué tant que celui-ci est très supérieur à la constante de structure hyperfine exprimée en gauss.

2° - Considérons maintenant le cas où les axes du tenseur hyperfin diffèrent des axes principaux de structure fine, le champ directeur étant toujours appliqué le long de l'un de ceux-ci, soit z . Si on choisit comme axes de référence les directions canoniques, le tenseur A n'est plus diagonal. Le hamiltonien nucléaire apparent est ici :

$$\mathcal{H}_N^I = (A_{zz} I_z + A_{zx} I_x + A_{zy} I_y) \langle S_z \rangle_N - \hbar \gamma B I_z \quad (B-9)$$

et l'on sait que les valeurs possibles de $\langle S_z \rangle$ sont $2uv$, 0 , $-2uv$ pour les états propres électroniques $|+\rangle$, $|0\rangle$, $|-\rangle$. Le calcul est alors analogue à celui fait par Miyigawa et Gordy (1960) dans le cas d'un radical libre. Nous allons nous contenter de donner les résultats. Supposons pour fixer les idées que le spin nucléaire soit égal à $1/2$; posons $a_z = uvA_{zz}$, $a_+ = uv(A_{zx} + iA_{zy})$, $a_- = uv(A_{zx} - iA_{zy})$ et $d = \hbar \gamma B$. L'état $|+\rangle$ se décompose en deux sous-niveaux dont les énergies (par rapport au niveau non perturbé) et les fonctions propres sont :

$$\epsilon'_+ = \sqrt{(a_z - d)^2 + a_+ a_-} \quad |\epsilon'_+\rangle = p_+ |1/2\rangle + q_+ |-1/2\rangle \quad p_+ = \frac{a_-}{\sqrt{2\epsilon'_+ (\epsilon'_+ - a_z + d)}}$$

$$\epsilon'_- = \sqrt{(a_z - d)^2 + a_+ a_-} \quad |\epsilon'_-\rangle = -q_+ |1/2\rangle + p_+ |-1/2\rangle \quad q_+ = \sqrt{\frac{\epsilon'_+ - a_z + d}{2\epsilon'_+}}$$

De même pour l'état $|-\rangle$

$$\epsilon'_- = -\sqrt{(a_z + d)^2 + a_+ a_-} \quad |\epsilon'_-\rangle = p_- |1/2\rangle + q_- |-1/2\rangle \quad p_- = \frac{a_-}{\sqrt{2\epsilon'_- (\epsilon'_- + a_z + d)}}$$

$$\epsilon''_- = +\sqrt{(a_z + d)^2 + a_+ a_-} \quad |\epsilon''_-\rangle = -q_- |1/2\rangle + p_-^* |-1/2\rangle \quad q_- = \sqrt{\frac{\epsilon'_- + a_z + d}{2\epsilon'_-}}$$

L'état électronique pour lequel $\langle S_z \rangle \approx 0$ se scinde aussi en deux :

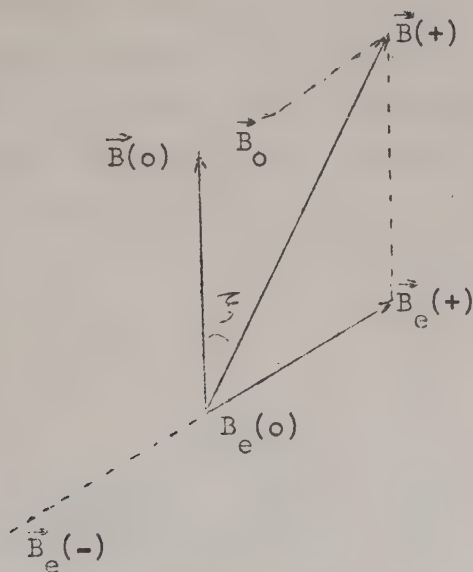
$$\epsilon'_0 = \hbar \gamma B/2 \quad \epsilon''_0 = -\hbar \gamma B/2$$

Deux cas limites simples se présentent. (a) L'énergie Zeeman est négligeable devant l'énergie hyperfine ; on observe alors un doublet d'écart

$A_{\text{eff}} = 2uv \sqrt{A_{zz}^2 + A_{zx}^2 + A_{zy}^2}$; (b) Le champ statique est très intense : on

observe alors un doublet d'écart A_{zz} . Dans les cas intermédiaires, on devrait observer quatre raies ; nous n'insisterons pas sur ce point, car les spectres correspondant n'ont jamais été observés pour des molécules à l'état triplet.

Les calculs sont analogues pour des noyaux de spin quelconques ou pour plusieurs noyaux. Dans ce dernier cas, il peut être avantageux d'employer le formalisme du champ effectif (McConnell et coll. 1960, Rexroad et coll. 1965). On peut représenter l'énergie d'interaction électron noyau comme résultant de l'effet sur le moment nucléaire d'un champ effectif $\vec{B}_e$ tel que $\hbar \gamma \vec{B}_e \cdot \vec{I} = \langle \vec{S} \rangle_N \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$. Le spin nucléaire est quantifié selon le champ résultant : $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_e$, dont la direction dépend de l'état électronique considéré. Les fonctions propres du spin nucléaire sont donc rapportées à des bases différentes pour chaque valeur de $\langle \vec{S} \rangle_N$. Pour calculer les probabilités de transition, on doit exprimer les fonctions de spin relatives à un système d'axes en fonction de kets relatifs à un autre système d'axes, qui se déduit du premier par une simple rotation. La figure ci-dessous montre la disposition des champs pour les états électroniques $|+\rangle$ et $|0\rangle$ (pour lesquels $B_e = 0$) ; l'angle ξ est donné par la relation $\cos \xi = \vec{B}(0) \cdot \vec{B}(+) / |\vec{B}(0)| |\vec{B}(+)|$ et les coefficients cherchés sont les éléments des matrices de Wigner $d_{m'm}^j(\xi)$.



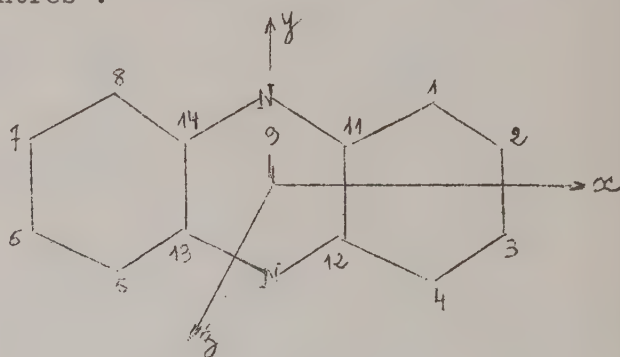
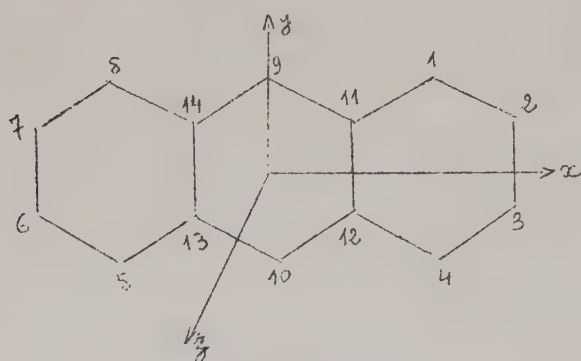
APPENDICE C

CONTRIBUTION DES DENSITES DE SPIN ELOIGNEES A L'INTERACTION HYPERFINE

L'interaction électron-noyau comporte deux termes principaux : l'interaction de contact et l'interaction dipolaire avec le moment électronique réparti dans l'orbitale $2p\pi$ la plus proche : il s'agit de l'orbitale $2p_z$ du carbone du fragment $>C-H$ ou de l'orbitale $2p_z$ de l'azote. Le noyau voit aussi le champ magnétique créé par les dipôles situés dans toutes les autres orbitales $2p\pi$ de la molécule. Ces champs décroissent en $1/r^3$, leur importance est faible et on les traite comme des perturbations des deux effets principaux.

Nous avons incorporé ces corrections de deux façons. Pour les centres très éloignés, on a utilisé la méthode de Hirota et coll. (1964). Pour les densités de spins situées à moins de $3 \text{ \AA}$, nous avons utilisé un procédé proposé par de Groot et coll. (1969 a).

On suppose que les molécules d'anthracène et de phénazine sont formées d'hexagones réguliers, de côté $1,4 \text{ \AA}$ que les liaisons C-H sont portées par les bissectrices des angles C-C-C et ont pour longueur $1,09 \text{ \AA}$. On suppose encore que les spins électroniques et nucléaires sont quantifiés le long du champ appliqué ; comme les tenseurs de structure fine et hyperfine ont, pour les noyaux qui nous intéressent, mêmes directions principales, cette dernière hypothèse n'est pas restrictive ; nous reviendrons sur le cas des protons β . Les figures ci-dessous rappellent la numérotation des centres.



9, 10 = m ou N
1, 4, 5, 8 = α

2, 3, 6, 7 = β
11, 12, 13, 14 = γ

Nous cherchons le tenseur d'interaction dipolaire entre le noyau i et une densité de spin unité portée par le centre C_j . Soit R_{ij} la distance qui sépare ces deux atomes. Selon McConnell et Strathdee, le hamiltonien dipolaire est :

$$\mathcal{H}_{SI} = -g\beta\gamma\hbar S_b I_b (\psi | \vec{b} \cdot \vec{T} \cdot \vec{b} | \psi) \quad (C-1)$$

avec les notations suivantes :

S_b, I_b : composantes de S et I selon le champ appliqué B
 $\vec{b}$: vecteur unitaire porté par $\vec{B}$

L'orbitale $2p_z$ du centre j étant une orbitale de Slater, on a encore :

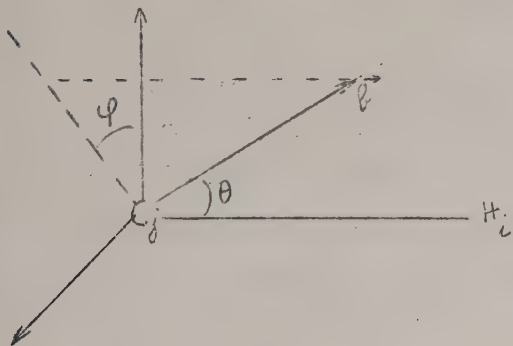
$$(\psi | \vec{b} \cdot \vec{T}_{ij} \cdot \vec{b} | \psi) = \left(\frac{1}{R_{ij}} \right)^3 \left(1 - \frac{9}{2a^2} \right) (1 - 3\cos^2\theta) + \frac{9}{2a^2 R_{ij}^3} (\cos^2\theta - 1) \cos^2\varphi \quad (C-2)$$

ce qui permet de déterminer le tenseur T cherché. Nous avons ici négligé certains termes du résultat complet qui sont dans notre cas négligeables étant données les valeurs de R_{ij} . (Nous les avons toutefois conservés pour évaluer

$$T_{NY} = \frac{T}{\hbar N 11})$$

θ, φ : angles polaires qui définissent la direction de B par rapport aux axes de la figure ci-jointe.

$a = KR_{ij}/4$, $K = Z/a_0$, où Z est la charge effective du noyau j et a_0 est le rayon de Bohr, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Nous avons choisi $Z_C = 3,18$ et $Z_N = 3,90$ valeur que l'on déduit des règles de Slater.



La formule (1) donne une énergie d'interaction ; l'écart hyperfin en gauss est $\langle \mathcal{H}_{SI} \rangle / g\beta$ et la constante d'interaction, pour une densité de spin unité est $-\hbar\gamma(\psi | \vec{b} \cdot \vec{T} \cdot \vec{b} | \psi) = -28,2 \cdot 10^{-24} (\psi | \vec{b} \cdot \vec{T} \cdot \vec{b} | \psi)$ si les distances sont en cm ou

$$-28,2 (\psi | \vec{b} \cdot \vec{T} \cdot \vec{b} | \psi) \text{ quand } R_{ij} \text{ est compté}$$

en $\text{\AA}$. Pour obtenir la composante du tenseur T_{ij} dans une direction donnée, on porte les valeurs convenables de θ et φ dans (2) ou on fait subir à T_{ij} dont on connaît les composantes diagonales (pour $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\varphi = 0$ et $\frac{\pi}{2}$) une rotation convenable.

On s'attend à ce que la formule de McConnell et Strathdee se confonde avec l'expression du champ d'un dipôle ponctuel lorsque R_{ij} est assez grand.

Effectivement, on s'aperçoit que si $R_{ij} \geq 3 \text{ \AA}$, les champs hyperfins calculés à l'aide de (2) sont identiques à ceux que l'on calcule à partir d'un modèle de dipôle ponctuel. Nous avons donc employé cette deuxième méthode pour tous les centres tels que $3 \text{ \AA} < R_{ij} \leq 4,8 \text{ \AA}$. Nous avons négligé les interactions avec les densités de spin plus éloignées. Nous avons utilisé le modèle proposé par Hirota et coll. La densité de spin portée par le centre C_j (de coordonnées x_j, y_j) est remplacée par deux dipôles ponctuels situés en $(x_j, y_j, \pm z_m)$ et de modules égaux à la moitié du moment magnétique réparti dans cette orbitale ; z_m est la valeur la plus probable de z pour un électron dans une orbitale $2p_z$, $5a_0/z$, soit $0,82 \text{ \AA}$ pour le carbone et $0,67 \text{ \AA}$ pour l'azote.

On obtient ainsi, pour tous les couples $i-j$ (i : noyau, H ou N et j : centre, C ou N), les valeurs principales du tenseur d'interaction, ou, ce qui revient au même, les composantes du champ efficace agissant sur le noyau. Ces tenseurs de couplage sont rassemblés ci-après (tableau C-1, page 73) ; on donne également la valeur de R_{ij} et la valeur de l'angle dont il faut faire tourner les axes principaux de l'interaction $i-j$ pour les amener en coïncidence avec les axes moléculaires et enfin les composantes selon les axes moléculaires.

Les tenseurs d'interaction qui ne figurent pas dans le tableau peuvent s'obtenir en tenant compte de la symétrie de la molécule : par exemple $T_{75} = T_{24}$. Les constantes précédentes se rapportent à une densité de spin unité ; l'interaction réelle entre le noyau i et le centre j est $\rho_j^T T_{ij}$.

Pour calculer les écarts hyperfins qui résultent de ces couplages, on peut raisonner de deux façons entièrement équivalentes. On peut considérer que les champs créés par les centres j viennent s'ajouter au champ hyperfin dû à la densité de spin proche, ρ_i . Ou bien, on peut former le tenseur complet d'interaction $A_i = \rho_i^T + \sum_j \rho_j^T T_{ij}$ et le diagonaliser approximativement en négligeant les petits termes extradiagonaux introduits par les T_{ij} . Pour les protons β , on peut procéder de la même manière puisque, étant donné leur faible couplage, on se trouve dans le cas où le champ appliqué domine le champ hyperfin : l'écart dû à ces noyaux est donc A^{zz} que l'on obtient comme pour les autres sites. On obtient ainsi, pour chaque valeur observée de l'écart hyperfin, une équation linéaire où les densités de spin figurent comme inconnues. On résout par approximations successives, en prenant comme valeurs de départ les ρ_i non corrigées données dans le texte. Les équations relatives à la phénazine et à l'anthracène sont rassemblées page 74.

Tableau C-1 - Tenseurs d'interaction avec les densités de spin éloignées

i	j	R_{ij}	T_{ij}^a	T_{ij}^b	T_{ij}^c		T_{ij}^{xx}	T_{ij}^{yy}	T_{ij}^{zz}
N	11	1,4	11,05	-3,30	-7,75	30°	6,35	3,05	3,30
1	2								
1	11	2,1	4,40	-1,90	-2,50	34°	-0,35	2,25	-1,90
9	11								
2	1	2,1		--id--		0°	4,35	-2,45	-1,90
2	3	2,1		--id--		24°	-1,20	3,10	-1,90
N	1	2,4	3,35	-1,50	-1,85	0°	3,35	-1,50	-1,85
N	12	2,4		--id--		30°	-0,55	2,05	-1,50
1	9	2,6	2,80	-1,30	-1,50	24°	2,10	-0,80	-1,30
1	N	2,6	2,90	-1,35	-1,50	24°	2,15	-0,80	-1,35
N	N'	2,8	2,35	-1,10	-1,20	90°	-1,20	2,35	-1,10
1	12								
1	3	3,4					-0,45	1,0	-0,55
9	12								
2	4	3,4					0,05	0,50	-0,55
2	11	3,4					1,15	-0,60	-0,55
N	2	3,7					0,95	-0,50	-0,45
N	4	3,7					0,10	0,35	-0,45
9	10	3,9					-0,45	0,85	-0,40
1	4								
2	12	3,9					0,50	-0,10	-0,40
9	2	4					0,55	-0,20	-0,35
1	14								
N	3	4,2					0,95	-0,50	-0,45
2	9	4,5					0,55	-0,30	-0,25
1	10	4,6					-0,05	0,35	-0,30
9	4								
9	3	4,8					0,15	-0,05	-0,20
1	13								

.../

Phénazine, z (N)

$$10,2 = |60\rho_N + 2(-3,3)\rho_Y + 2(-1,5)\rho_\alpha - 1,1\rho_N + 2(-1,5)\rho_Y + 2(-0,45)\rho_\alpha + 2(-0,45)\rho_\beta + 2(-0,3)\rho_\beta|$$

Phénazine, x (H_α)

$$4,2 = |-37\rho_\alpha - 0,35\rho_Y - 0,35\rho_\beta + 2,15\rho_N - 0,45\rho_\alpha - 0,45\rho_Y - 0,45\rho_\beta - 0,05\rho_N + 0,55\rho_Y + 0,15\rho_Y|$$

Phénazine, x (H_β)

$$0,5 = |-21,2\rho_\beta + 4,35\rho_\alpha + 1,15\rho_Y + 0,55\rho_N - 1,2\rho_\beta + 0,05\rho_\alpha + 0,5\rho_Y + 0,20\rho_N|$$

Normalisation

$$2\rho_N + 4\rho_\alpha + 4\rho_\beta + 4\rho_Y = 1$$

Anthracène, x (H_m)

$$8,7 = |-37\rho_m + 2(-0,35)\rho_Y + 2(2,10)\rho_\alpha + 2(0,55)\rho_\beta - 0,45\rho_m + 2(-0,45)\rho_Y + 2(-0,05)\rho_\alpha + 2(0,15)\rho_\beta|$$

Anthracène, z (H_m)

$$6,0 = |-24,6\rho_m + 2(-1,90)\rho_Y + 2(-1,30)\rho_\alpha + 2(-0,35)\rho_\beta - 0,4\rho_m + 2(-0,55)\rho_Y + 2(-0,30)\rho_\alpha + 2(-0,20)\rho_\beta|$$

Anthracène, x (H_α)

$$4 = |-37\rho_\alpha - 0,35\rho_Y - 0,35\rho_\beta + 2,10\rho_m - 0,45\rho_\alpha - 0,45\rho_Y - 0,45\rho_\beta - 0,05\rho_m + 0,55\rho_Y + 0,15\rho_Y|$$

Anthracène, x (H)

$$0,8 = |-21,2\rho_\beta + 4,35\rho_\alpha + 1,15\rho_Y + 0,55\rho_m - 1,2\rho_\beta + 0,05\rho_\alpha + 0,5\rho_Y + 0,20\rho_m|$$

Normalisation

$$2\rho_m + 4\rho_\alpha + 4\rho_\beta + 4\rho_Y = 1$$

Ces équations se réduisent à :

$$(C-3) \quad \begin{cases} 63,7\rho_N + 5,7\rho_\alpha + 8,1\rho_\beta = 12,6 \\ 37,6\rho_\alpha + 0,7\rho_\beta - 2,15\rho_N = 4,28 \\ 23,6\rho_\beta - 3,2\rho_\alpha - 0,15\rho_N = 1,1 \end{cases}$$

$$(C-4) \quad \begin{cases} 36,7\rho_m - 5,7\rho_\alpha - 3\rho_\beta = 8,3 \\ 22,55\rho_m - 1,7\rho_\alpha - 3,8\rho_\beta = 4,8 \\ 37,5\rho_\alpha + 0,7\rho_\beta - 2,1\rho_m = 4 \\ 23,6\rho_\beta - 3,2\rho_\alpha - 0,15\rho_m = 1,1 \end{cases}$$

Les solutions de ces équations sont données dans le texte, tableaux V et IX.

CONCLUSION

Nous avons déterminé tous les paramètres du hamiltonien de spin de l'anthracène et de la phénazine à l'état triplet. Nous avons ainsi obtenu une description complète et quantitative de la structure électronique de ces molécules dans leur état phosphorescent. Nous avons montré que la symétrie orbitale était b_{2u} et que le spin était concentré sur les sommets "méso" et α . Pour pouvoir analyser complètement les résultats expérimentaux, nous avons dû préciser le rôle des orbitales non liantes portées par les hétéroatomes de la phénazine et déterminer, de façon semi-empirique, les constantes d'interaction hyperfine pour l'azote. La mesure des durées de vie des états métastables confirme indépendamment certaines des conclusions obtenues par les méthodes statiques.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont multiples. Sur le plan expérimental, les techniques que nous avons développées : détection d'espèces de courte durée de vie par double modulation, détermination des constantes d'interaction hyperfine à partir des spectres de solutions vitreuses, sont susceptibles de nombreux prolongements. Du point de vue théorique, les données quantitatives que nous avons obtenues sur les fonctions d'ondes de l'anthracène et de la phénazine pourront servir de point de départ pour différentes applications. Nous pensons particulièrement à l'étude des mécanismes de réactions photochimiques et aux recherches sur les excitations des cristaux moléculaires. D'autre part, la comparaison des deux molécules étudiées doit permettre de choisir des jeux de paramètres semi-empiriques pour les hétéroatomes applicables à d'autres molécules. Enfin, les états triplets des molécules conjuguées sont les seuls systèmes paramagnétiques constitués d'électrons délocalisés que l'on puisse obtenir sous forme d'une assemblée orientée en phase condensée. Leur étude présente donc un intérêt théorique qui dépasse largement le cadre des seules molécules étudiées ici.

BIBLIOGRAPHIE

- Abragam et Pryce, 1951, Proc.Roy.Soc., A 205, 135
 Adolph et Williams, 1967, J.Chem.Phys., 46, 4248
 Amos, 1962, Molec. Phys., 5, 91
 Anzenhofer, 1966, Molec. Phys., 11, 495

 Berthier, 1954, Comptes Rendus, 238, 91 ; J.Chim.Phys., 51, 363
 Berthier, 1955, J.Chim.Phys., 52, 141
 Birks, 1957, Progress in Reaction kinetics, vol.4 , p.239
 Bixon et Jortner, 1968, J.Chem.Phys., 48, 715
 Bolton et Fraenkel, 1964, J.Chem.Phys., 40, 3307
 Brandon, Closs, Davoust, Hutchison, Kohler et Silbey, 1965,
 J. Chem. Phys., 43, 2006
 Brandon, Gerkin et Hutchison, 1964, J. Chem. Phys., 41, 3717
 Brinen et Orloff, 1967, Chem. Phys. Lett., 1, 276
 Burns et Iball, 1955, Proc. Roy. Soc., A 227, 200

 Charles, Fischer et McDowell, 1965, Molec. Phys., 9, 517
 Cheng et Kwiram, 1969, Chem. Phys. Lett., 4, 457
 Chiu, 1963, J. Chem. Phys., 39, 2736, 2749
 Clarke et Hochstrasser, 1967 a, J. Chem. Phys., 46, 4532
 1967 b, J. Chem. Phys., 47, 1915
 Clementi, 1968, Chem. Rev., 68, 341
 Colpa et Bolton, 1963, Molec. Phys., 6, 273
 Coope, 1969, Chem. Phys. Lett., 3, 589
 Cox, 1958, Proc. Roy. Soc., A 247, 1
 Croatto, Bezzi et Buo, 1952, Acta Cryst., 5, 825

 de Groot et van der Waals, 1963, Physica, 29, 1128
 de Groot, Hesselman et van der Waals, 1969 a, Molec. Phys., 16, 45 ;
 1969 b, Molec. Phys., 16, 61
 Dousmanis, 1955, Phys. Rev., 97, 967

 Ehret et Wolf, 1968, Z. Naturforsch., 23 a, 1740
 El-Sayed, Wauk et Robinson, 1962, Molec. Phys., 5, 205
 El-Sayed, Tinti et Owens, 1969, Chem.Phys.Lett., 3, 339, 343
 Englman et Jortner, 1970, Molec. Phys., 18, 145

- Fleischer, 1969, J. Phys. Chem., 72, 4311
- Fischer et Hausser, 1968, Chem. Phys. Lett., 1, 665
- Fritsch, 1965, Thèse : EPR Studies of Aromatic Radical Ions,
University of Kansas - University Microfilms n°66-6024
- Gerkin et Winer, 1969, J.Chem.Phys., 50, 3114
- Glarum, 1963, J. Chem. Phys., 39, 3141
- Goodman et Hoyland, 1963, J. Chem. Phys., 39, 1068
- Goodman et Laurenzi, 1968, dans "Advances in quantum chemistry" ,
vol.4, p.153
- Grabowska et Pakula, 1969, Photochem. Photobiol., 9, 339
- Guéron, Eisinger et Shulman, 1968, Molec. Phys., 14, 111
- Haarer, Schmidt et Wolf, 1967, Phys. Stat. Sol., 23, 633
- Hall et Amos, 1965, dans "Advances in atomic and molecular physics"
vol. 1, p.1
- Hameka, 1967, dans "The triplet State" , Cambridge University Press, p.2
- Hameka et Oosterhof, 1958, Molec. Phys., 1, 358
- Hargreaves et Rizvi, 1962, Acta Cryst., 15, 365
- Henning, 1966, J.Chem.Phys., 44, 2139
- Henry et Kasha, 1968, Annual review of physical chemistry, vol.19, p.161
- Henry et Siebrand, 1969, Chem. Phys. Lett. 3, 327
- Hirota, Hutchison et Palmer, 1964, J.Chem.Phys., 40, 3717
- Hochstrasser, 1962, J. Chem. Phys., 36, 1808
- Hochstrasser et Marchetti, 1968, Chem. Phys. Lett., 1, 597
- Hochstrasser et Marzzacco, 1968, J.Chem. Phys., 49, 971
- Hornig et Hyde, 1962, Molec. Phys., 6, 33
- Hutchison, 1967 dans "The triplet State", Cambridge University Press, p.53
- Hutchison et Mangum, 1961, J. Chem. Phys., 34, 908
- Innes, Byrne et Ross, 1967, J. Molec. Spectr., 22, 125
- Karplus et Fraenkel, 1961, J. Chem. Phys., 35, 1312
- Kasha, 1961, dans "Light and Life", John Hopkins Press, p.31
- Kottis et Lefebvre, 1963 , J. Chem. Phys., 39, 393
- 1964a , J. Chem. Phys., 41, 379
- 1964b , J. Chem. Phys., 41, 3660

- Krishna et Goodman, 1963, Rev.Mod.Phys., 35, 541
- Kuan, Tinti et El-Sayed, 1970, Chem.Phys.Lett., 4, 507
- Kummer et Zimmerman, 1967, Ber. Bunsenges., Phys.Chem., 71, 1119
- Lefebvre et Maruani, 1965, J.Chem.Phys., 42, 1480
- Lhoste, 1970, Communication particulière
- Lhoste, Haug et Ptak, 1966, J.Chem.Phys., 44, 648, 654
- Lhoste, Ptak et Lexa, 1968, J.Chim.Phys., 65, 1876
- Löwdin, 1955, Phys.Rev., 97, 1474, 1490, 1504
- Lower et El-Sayed, 1966, Chem. Rev. , 66, 199
- McConnell, 1958, J.Chem.Phys., 28, 1188
- McConnell, Heller, Cole et Fessenden, 1960, J.Am.Chem.Soc., 82, 766
- McConnell et Strathdee, 1959, Molec. Phys., 2, 129
- McLachlan, 1959, Molec. Phys., 2, 271
- 1962, Molec. Phys., 5, 51
- Maruani, Coope et McDowell, 1970, Molec. Phys., 18, 165
- Pariser, 1956, J. Chem.Phys., 24, 250
- Pavlopoulos, 1969, J.Chem.Phys., 51, 2936
- Ponte-Gonçálves, 1968, Thèse, Université de Chicago
- Ponte-Gonçálves et Hutchison, 1968, J. Chem. Phys., 49, 4235
- Pople, Beveridge et Dobosh, 1968, J.Am.Chem.Soc., 90, 4201
- Pople et Nesbet, 1954, J.Chem.Phys., 22, 571
- Pryce, 1950, Proc. Phys. Soc., A 63, 25
- Rexroad, Hahn et Temple, 1965, J.Chem.Phys., 42, 324
- Robertson, 1933 a, Proc. Roy. Soc., A 141, 534 ; A 142, 659
- 1933 b, Proc. Roy. Soc., A 142, 674
- Robertson, 1961, Nature, 191, 593
- Robinson, 1967, dans "The Triplet State" Cambridge University Press, p.213
- Robinson et Tsai, 1968, J.Chem.Phys., 49 , 3184
- Schmidt, Hesselman, de Groot et van der Waals, 1967, Chem.Phys.Lett., 1, 434
- Schwoerer et Wolf, 1967, Molec. Crystals, 3, 177
- Segal, Kaplan et Fraenkel, 1965, J.Chem.Phys., 43, 4191
- Sharnoff, 1967, J.Chem.Phys., 46, 3263
- 1969, J.Chem.Phys., 51, 451

- Siebrand, 1967, dans "The Triplet State", Cambridge University Press, p.31
Smith et McGlynn, 1962, Rev. Mod. Instr., 33, 1367
Snyder et Amos, 1965, J. Chem. Phys., 43, 2146
Stone, 1963 a, Proc. Roy. Soc., A 271, 424
1963 b, Molec. Phys., 6, 509
1964 , Molec. Phys., 7, 311
Swalen et Gladney, 1964, IBM J.Res.Dev., 8, 515
- Talcott et Myers, 1967, Molec. Phys., 12, 549
Thomson, 1966, Molec. Phys., 10, 309, 11, 197
Trotter, 1961, Acta Cryst., 14, 1135
- van der Waals, 1970, Communication particulière
van der Waals et de Groot,
1959, Molec. Phys., 2, 333
1960, Molec. Phys., 3, 190
1967, dans "The Triplet State", Cambridge University Press, p.101
van der Waals et ter Maten, 1964, Molec. Phys., 8, 301
van Hove, 1953, Phys. Rev., 89, 1189
van Vleck, 1951, Rev. Mod. Phys., 23, 213
Vincent, 1970, J. Chem. Phys., 52, 3714
Vincent et Maki, 1963, J. Chem. Phys., 39, 3088
1965, J. Chem. Phys., 42, 865
Vul et Lobanova, 1967, Sov. Phys. Crystallography, 12, 355
Vul, 1969, Sov. Phys. Crystallography, 13, 856
- Wasserman, Snyder et Yager, 1964, J. Chem. Phys., 41, 1763
Watts et Strickler, 1968, J. Chem. Phys., 49, 3867
Weissman, Tuttle et deBoer, 1957, J. Phys. Chem., 61, 28
Wilkinson, 1969, Communication au Colloque sur les transitions non
radiatives - Paris - à paraître, J. Chim. Phys.

LIVRES :

- Bethe et Salpeter, Quantum mechanics of one and two electron systems,
Springer
- Condon et Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge University Press
- Carrington et McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper
- Fox, Labes et Weissberger, Physics and chemistry of the organic solid
state, Wiley
- Herzberg III, Spectra of polyatomic molecules, Wiley
- Kramers, Quantum mechanics, Dover
- Lebedev, Chernikova, Tikhomirova et Voevodskii, Atlas of ESR spectra,
Consultants Bureau
- Low, Paramagnetic resonance in solids, Academic Press
- Murrell, The theory of the electronic spectra of organic molecules, Methuen
- Salem, Molecular orbital theory of conjugated systems, Benjamin
- Wigner, Group theory, Academic Press

Une partie de ce travail a fait l'objet des publications ou
communications suivantes :

- "Propriétés optiques et magnétiques des naphthols à l'état phosphorescent"
J.Ph.Grivet et M.Ptak, Comptes Rendus, 265 B, 972 (1967)
- "Résonance paramagnétique électronique de molécules phosphorescentes de
courte durée de vie", J.Ph.Grivet, Comptes Rendus, 267 B, 692 (1968)
et communication au XVème Colloque A.M.P.E.R.E. (Grenoble 1968)
- "Electron spin resonance of triplet state phenazine", J.Ph.Grivet et
J.M.Lhoste, Chem. Phys. Lett., 3, 445 (1969)
- "Electron spin resonance of phosphorescent anthracene", J.Ph.Grivet,
Chem. Phys. Lett. 4, 104 (1969)
- "Electron spin resonance of triplet molecules : observation of the hyperfine
structure of $\Delta m_s = 2$ transitions" , J.Ph.Grivet, Molec. Phys.
sous presse .

LISTE DES FIGURES ET LEGENDES

- 1 Variation des énergies des sous-niveaux magnétiques d'un état triplet en fonction de l'intensité du champ appliqué. Cas de l'anthracène.
- 2 Variation angulaire du champ de résonance pour les transitions $\Delta m_s = 1$. Cas de la phénazine.
- 3 Schéma de la structure hyperfine des transitions $\Delta m_s = 1$ et $\Delta m_s = 2$
- 4 Densité spectrale de l'énergie émise par une lampe à vapeur de mercure haute pression (HBO 200) et spectres de transmission de certains filtres.
- 5 Cellule unité du diphényle .
- 6 Orbitales et états excités de l'anthracène.
- 7 Spectre d'absorption de l'anthracène dans un verre d'éthanol à 80 K .
- 8 La raie $\Delta m_s = 1$, en champ faible, de l'anthracène, pour $B_0 // x$.
- 9 Spectre de l'anthracène dans la région $\Delta m_s = 2$, montrant la shf des deux molécules de la maille élémentaire.
- 10 Spectre d'absorption de la phénazine dans un verre d'éthanol à 80 K .
- 11 Orbitales et états excités de la phénazine
- 12 Variation angulaire expérimentale des champs de résonance d'un cristal de phénazine dans la région $\Delta m_s = 1$
- 13 Structure hyperfine de la transition $\Delta m_s = 1$ en champ faible de la phénazine pour $B_0 // x$.
- 14 Structure hyperfine de la transition $\Delta m_s = 1$ en champ fort de la phénazine deutériée (PD_8) pour $B_0 // z$.
- 15 Spectre de la phénazine deutériée (PD_8) dans la région $\Delta m_s = 2$, montrant la shf des deux molécules de la maille élémentaire.
- 16 Spectre RPE de la phénazine dans un verre d'éthanol à 80 K (région $\Delta m_s = 1$)
- 17 Région $\Delta m_s = 2$ du spectre de l'anthracène dans un verre d'éthanol à 80 K .
- 18 Région $\Delta m_s = 2$ du spectre de la phénazine dans un verre d'éthanol à 80 K .
- 19 Forme de raie calculée pour la transition $\Delta m_s = 2$ d'une solution vitreuse de phénazine .
- 20 Variation angulaire du champ de résonance pour la transition $\Delta m_s = 2$. Cas de la phénazine .
- 21 Variation angulaire de la probabilité moyenne de la transition $\Delta m_s = 2$. Cas de la phénazine .

TABLE DES MATIERES

	page :
INTRODUCTION	
Chapitre I -	
PROPRIETES GENERALES DE L'ETAT TRIPLET INFERIEUR	1
A. Etats excités et fonctions d'ondes	1
B. Le premier état triplet : propriétés magnétiques	2
1. Dégénérescence de l'état triplet	2
2. Interaction dipolaire	3
3. Couplage spin-orbite	4
4. Effet d'un champ magnétique statique	7
5. Structure hyperfine	8
C. Le problème dynamique	11
Chapitre II -	
METHODES EXPERIMENTALES	14
1. Appareillage	14
a) Spectromètre RPE	14
b) Dispositif d'irradiation	15
c) Cas des espèces de courte durée de vie	16
2. Spectres optiques	17
3. Nature et préparation des échantillons	18
a) Généralités	18
b) Cristaux mixtes	19
c) Solutions amorphes	23
Chapitre III -	
LE PREMIER ETAT TRIPLET DE L'ANTHRACENE	25
1. Schéma des états excités : peuplement et desactivation du triplet inférieur	25
a) Spectre d'absorption optique et symétries des états excités	25
b) Peuplement de l'état triplet	26
c) Durée de vie de l'état triplet	27
2. Structure fine du spectre RPE	28
a) Disposition des molécules d'impureté dans le cristal hôte	28
b) Détermination des paramètres de structure fine	29
c) Discussion	30
3. Structure hyperfine	32
a) Résultats expérimentaux	32
b) Choix des paramètres	33
c) Interprétation des résultats	34
d) Corrections	36
e) Discussion	37

Chapitre IV -	
L'ETAT TRIPLET LE PLUS BAS DE LA PHENAZINE	43
1. Etats électroniques de la phénazine : peuplement du triplet le plus bas .	43
a) Spectre d'absorption	43
b) Rôle des orbitales n	43
c) Transitions d'intercombinaison dans la phénazine	44
2. La structure fine du spectre RPE	46
a) Orientation des molécules dans le cristal hôte	46
b) Energies en champ nul	46
c) Le tenseur $\tilde{g}$	47
3. Structure hyperfine	49
a) Résultats expérimentaux	49
b) Choix des paramètres	49
c) Interprétation des résultats expérimentaux	51
4. Relaxation spin-réseau	53
Chapitre V -	
SPECTRES RPE DES SOLUTIONS VITREUSES. STRUCTURE HYPERFINE	55
1. Nature des spectres en solution	55
2. Structure hyperfine en solution	56
Appendice A : Energies et fonctions d'onde d'un spin 1 : structure fine et effet Zeeman	60
Appendice B : Structure hyperfine d'une molécule à l'état triplet	65
Appendice C : Contribution des densités de spin éloignées à l'interaction hyperfine	70
Conclusion	75
Bibliographie	
Liste des figures et légendes	

REMERCIEMENTS

- - - - -

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Biophysique du Museum National d'Histoire Naturelle. Je prie Monsieur le Professeur Ch.Sadron, Directeur de ce laboratoire, de bien vouloir accepter l'expression de ma reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur le Professeur F. Perrin de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de présider le Jury de thèse. Tout au long de la préparation, j'ai pu bénéficier des conseils et des encouragements de Monsieur le Professeur J. Friedel. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude. Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. Lefebvre, qui a bien voulu s'intéresser à ma thèse et faire partie du jury. Monsieur le Professeur van de Waals m'a souvent fait des remarques et suggestions extrêmement précieuses, qui inspirent bien des passages de ce mémoire. Qu'il en soit à nouveau remercié.

Monsieur J.-M.Lhoste m'a prodigué journallement ses conseils, ses critiques, ses encouragements et son aide : sans lui, cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je l'en remercie bien sincèrement.

Les dynamiques sous-directeurs du laboratoire de Biophysique ont su y faire régner une ambiance très agréable. Monsieur le Professeur M.Ptak a suscité mon intérêt pour la physique de l'état triplet, Messieurs Rougée et Santus m'ont constamment aidé et encouragé. Je les en remercie chaleureusement.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mes camarades du laboratoire de Biophysique : D.Lexa, T.Montenay, M.Momenteau, V.Favaudon, C. Brault et J.Mispelter m'apportèrent aide et réconfort. De nombreux amis du centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans, de l'Institut d'Electronique Fondamentale, du service de Physique des Solides, du centre de Calcul d'Orsay et du laboratoire de Résonance Magnétique à l'école de Physique et Chimie m'ont généreusement apporté leur concours. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je dois enfin associer à ces remerciements le personnel du laboratoire de Biophysique, Mme Debet, Melle Pin et MM. Sabouret, Delgado, Migliore et Rohrbasser dont l'aide matérielle considérable rendit mon travail possible ainsi que Mmes Pieyre et Maury à qui je dois l'impression du texte.

-:-:-:-:-

